

Radiative und nicht-radiative Desaktivierung von OLED-relevanten Ir(III)- und Pt(II)-Komplexen



Dissertation

zur Erlangung des

Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der Fakultät Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von

Thomas Hofbeck

aus Mörsdorf

2011

Promotionsgesuch eingereicht am: 15. Dezember 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 13. März 2012

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Hartmut Yersin am Institut für
Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Regensburg.

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. Werner Kunz, Vorsitzender
Prof. Dr. Hartmut Yersin, 1. Gutachter
Prof. Dr. Bernhard Dick, 2. Gutachter
Prof. Dr. Alfons Penzkofer

Herzlich bedanken möchte ich mich...

...an dieser Stelle bei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

...bei Herrn Prof. Dr. Hartmut Yersin für die zahllosen hilfreichen Anregungen und intensiven Diskussionen während der gesamten Arbeit sowie für das stete Interesse am Fortgang der Forschungstätigkeit.

...bei Herrn Prof. Dr. Bernhard Dick und seinen Mitarbeitern für das angenehme und kollegiale Arbeitsklima am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie.

...bei der Firma Merck KGaA (Darmstadt), die die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen zur Verfügung gestellt hat. Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Philipp Stößel und Herrn Dr. Dominik Joosten für die gewinnbringende und intensive Zusammenarbeit sowie die zahlreichen anregenden wissenschaftlichen Diskussionen.

...bei Herrn Dr. Tobias Fischer für die kooperative, produktive und engagierte Zusammenarbeit und vor allem für die Freundschaft, die während dieser Zeit entstanden ist.

...bei allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Yersin, besonders bei Herrn Dr. Reinhard Bauer, Herrn Dr. Rafał Czerwieniec, Herrn Dr. Walter J. Finkenzeller, Herrn Dipl.-Phys. Ralph Huber, Herrn Dipl.-Phys. Markus Leidl, Herrn M.Sc. Oliver Masur, Herrn Dr. Uwe Monkowius, Herrn Dr. Dominik Pentlechner und Herrn Dr. Andreas Rausch für die kollegiale Zusammenarbeit und den wissenschaftlichen Austausch.

...bei Herrn Dr. Manfred Zabel für die Durchführung der Kristallstruktur-Bestimmungen und den damit verbunden wertvollen Diskussionen.

...bei Herrn Dr. Uwe Kensy für die stete Unterstützung bei allen technischen und experimentellen Fragen.

...bei Frau Ulrike Berg und Frau Madeleine von Sanden-Flohe für die prompte Unterstützung bei allen organisatorischen Dingen.

...bei allen Mitarbeitern der Werkstätten der Fakultät Chemie/Pharmazie, namentlich bei Herrn Herbert Tischhöfer, Herrn Gerhard Armer, Herrn Dipl.-Ing. Peter Fuchs sowie Herrn Markus Lindner, für ihren kompetenten und engagierten Einsatz bei der

Planung und Durchführung von technischen Änderungen und Reparaturen an den Messapparaturen.

...beim Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Bereitstellung der finanziellen Mittel.

...vor allem bei meiner Frau Stefanie, bei meinen Eltern Renate und Michael Hofbeck und bei meiner ganzen Familie.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Hartmut Yersin, Andreas F. Rausch, Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck,
Tobias Fischer

The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs

Coord. Chem. Rev. **2011**, 255, 2622–2652.

Thomas Hofbeck, Hartmut Yersin

The Triplet State of fac-Ir(ppy)₃

Inorg. Chem. **2010**, 49, 9290–9299.

Weitere im Zusammenhang mit dieser Arbeit entstandene Publikationen und Patente:

Veröffentlichungen

Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck, Olga Crespo, Antonio Laguna,
M. Concepción Gimeno, Hartmut Yersin

The Lowest Excited State of Brightly Emitting Gold(I) Triphosphine Complexes

Inorg. Chem. **2010**, 49, 3764–3767.

Tobias Fischer, Rafał Czerwieniec, Thomas Hofbeck, Maria M. Osminina,
Hartmut Yersin

Triplet state properties of a red light emitting [Pt(s-thpy)(acac)] compound

Chem. Phys. Lett. **2010**, 486, 53–59.

Rafał Czerwieniec, Walter J. Finkenzeller, Thomas Hofbeck, Alexander Starukhin,
Armin Wedel, Hartmut Yersin

Photophysical properties of Re(pbt)(CO)₄ studied by high resolution spectroscopy

Chem. Phys. Lett. **2009**, 468, 205–210.

Walter J. Finkenzeller, Thomas Hofbeck, Mark E. Thompson, Hartmut Yersin

Triplet State Properties of the OLED Emitter Ir(btp)₂(acac):

Characterization by Site-Selective Spectroscopy and Application of High Magnetic Fields

Inorg. Chem. **2007**, 46, 5076–5083.

Patentanmeldungen

Uwe Monkowius, Thomas Hofbeck, Hartmut Yersin
DE 10 2011 080 240.1.

Rafał Czerwieniec, Hartmut Yersin, Uwe Monkowius, Thomas Hofbeck,
Antonio Laguna, Olga Crespo, M. Concepción Gimeno
DE 10 2010 007 825 A1, WO 2011/098522 A1.

Hartmut Yersin, Uwe Monkowius, Tobias Fischer, Thomas Hofbeck, Thomas Baumann,
Tobias Grab
WO 2010/149748 A1.

Hartmut Yersin, Uwe Monkowius, Tobias Fischer, Thomas Hofbeck
DE 10 2009 030 475 A1.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	OLED-Einführung	9
2.1	Einfacher Aufbau, Funktionsprinzip	9
2.2	Kenngößen und Optimierungsmöglichkeiten	11
2.3	Exzitonenbildung und Spinstatistik, Triplett-Harvesting	14
2.4	Mehrschichtaufbau und Materialien	18
2.5	Klassifizierung	21
3	Photophysikalische Grundlagen	25
3.1	Grenzorbitale und Übergangstypen	25
3.2	Spin-Bahn-Kopplung und Nullfeldaufspaltung	28
3.3	Ligandenfeldaufspaltung	32
3.4	Nicht-Radiative Prozesse	34
3.4.1	Emissionslöschung über thermisch besetzte Ligandenfeldzustände	34
3.4.2	Vibrationslöschung	37
3.4.3	Bimolekulare Löschprozesse	39
3.5	Schwingungssatelliten	40
3.5.1	Franck-Condon-Aktivität	40
3.5.2	Herzberg-Teller-Kopplung	42
3.6	Spin-Gitter-Relaxation	43
3.7	Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer	45
3.8	Shpol'skii-Matrixisolations-Spektroskopie	47
4	Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Phenylpyridinyl-Komplexe	49
4.1	Photophysikalische Charakterisierung von Ir(ppy) ₃	49
4.1.1	Spektroskopische Einführung	50
4.1.2	Rein elektronische Übergänge: Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit	51

4.1.3	Abklingverhalten der Emission unter lagenselektiver Anregung .	55
4.1.4	Energieniveauschema	57
4.1.5	Breitbandemission	58
4.1.6	Matrixabhängigkeit der Emissionsabklingzeiten und der Nullfeldaufspaltung	59
4.1.7	Radiative und nicht-radiative Desaktivierungsraten	62
4.2	Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$	66
4.2.1	Spektroskopische Einführung	66
4.2.2	Hochauflösende Spektroskopie, elektronische Ursprünge	67
4.2.3	Triplett-Emission, radiative und nicht-radiative Desaktivierung .	70
4.3	Zusammenfassung und Diskussion	73
5	Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe	77
5.1	Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$	78
5.1.1	Spektroskopische Einführung	78
5.1.2	Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute und der Lebens- dauer, Triplett-Emission	81
5.1.3	Thermisch aktiviertes Löschen, individuelle Ratenkonstanten . .	83
5.1.4	Emissionsspektren	86
5.1.5	Emissionsverhalten von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH	88
5.1.6	Emissionsverhalten von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA	92
5.2	Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{Fbiqua})_3$	98
5.2.1	Spektroskopische Einführung	98
5.2.2	Triplett-Emission, Temperaturabhängigkeit der radiativen und nicht-radiativen Raten	100
5.2.3	Emissionsspektren	103
5.3	Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{bint})_3$	104
5.3.1	Spektroskopische Einführung	104
5.3.2	Triplett-Emission, Temperaturabhängigkeit der radiativen und nicht-radiativen Raten	106
5.3.3	Emissionsspektren	110
5.4	Zusammenfassung und Diskussion	111
6	Quasi-planar koordinierte Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden	121
6.1	Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$	123
6.1.1	Festkörperstruktur	123

6.1.2	Spektroskopische Einführung	126
6.1.3	Elektronische Struktur	128
6.1.4	Abklingverhalten: Triplett-Emission und Spin-Gitter-Relaxation	132
6.1.5	Gesamtemissionsspektren, Schwingungssatelliten	137
6.1.6	Singulett-Zustand S_1 , verzögerte Fluoreszenz	139
6.1.7	Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Prozesse	144
6.2	Photophysikalische Charakterisierung von Pt(tBu_2 -ppy $_2$ -fluoren)	152
6.2.1	Festkörperstruktur	152
6.2.2	Spektroskopische Einführung	155
6.2.3	Elektronische Struktur	157
6.2.4	Abklingverhalten: Triplett-Emission	159
6.2.5	Gesamtemissionsspektren, Schwingungssatelliten	160
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	162
7	Experimentelles	171
7.1	Standard-Messapparaturen	171
7.2	Tieftemperaturapparaturen	174
7.3	Anregungslichtquellen	177
7.4	Probenpräparation	178
7.5	OLED-Test	179
8	Zusammenfassung	181
	Literaturverzeichnis	191

1 Einleitung

Im September 2006 wurde eine Gemeinschaftsinitiative von Bundesregierung, Industrie und Forschung mit dem Ziel gestartet, möglichst schnell Materialien und elektronische Bauteile zur serienmäßigen Herstellung von Organic Light-Emitting Devices – sogenannten OLEDs – zu entwickeln. [1] Fast genau fünf Jahre später konnte in Regensburg die erste Pilot-Fertigungslinie von OLED-Beleuchtungselementen in Betrieb genommen werden. [2, 3] Neben der erfolgreichen Anwendung in Displays steht nun die OLED-Technologie auch in der Beleuchtungstechnik auf dem Sprung zur Marktreife. Auch dieser Sparte wird ein großes Marktpotential vorausgesagt. Laut einer Analyse von NanoMarkets soll sich der weltweite Umsatz im OLED-Beleuchtungsbereich im Jahr 2016 auf knapp 5 Milliarden US-Dollar belaufen. [4] Schwerpunkte werden neben der allgemeinen Beleuchtung vor allem bei Anwendungen in der Architektur und in der Automobilindustrie gesehen.

Der Funktionsweise von OLEDs liegt das Phänomen der Elektrolumineszenz zugrunde. [5–7] OLEDs sind selbstleuchtend, sie sind aus dünnen Schichten aufgebaut und können durch Vakuumsublimation oder nasschemische Verfahren hergestellt werden. Dadurch ist es möglich, Displays mit kontrastreicher, hochauflösender und blickwinkelunabhängiger Darstellung und großflächige Beleuchtungselemente herzustellen. Durch die Verwendung von transparenten Elektroden sind durchsichtige und durch den Einsatz entsprechender Substrate und Deckschichten sogar flexible OLEDs produzierbar. [8] Die OLED-Technologie ermöglicht somit völlig neue Anwendungen im Display- und Beleuchtungsbereich. Beispielsweise können Beleuchtungselemente in Gebäuden direkt in Fenster oder Glasfassaden eingearbeitet werden. Die Energieeffizienz von modernen OLEDs ist dabei mit heute marktüblichen LED-Systemen und Energiesparlampen vergleichbar und kann noch weiter gesteigert werden. Dabei stellt die Entwicklung effizienter roter und vor allem blauer Emmitter immer noch eine große Herausforderung dar.

Einen Meilenstein in der OLED-Entwicklung kann der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen als Triplett-Emitter gesehen werden. Diese Komplexe zeigen – vermittelt durch eine effiziente Spin-Bahn-Kopplung – eine Emission aus dem tiefsten angeregten

Triplett-Zustand mit hohen Quantenausbeuten und relativ kurzen Emissionslebensdauern. Die Verwendung dieser Verbindungen als Emitttermaterialien in OLEDs führt zu einer deutlich höheren Energieeffizienz im Vergleich zu fluoreszierenden Emittern. [9–11] Darüber hinaus genießen Übergangsmetallkomplexe wegen ihrer besonderen photophysikalischen und photochemischen Eigenschaften in weiteren Anwendungsbereichen hohes Interesse. Beispielsweise werden sie als Chemo- und Biosensoren [12–15], als Photokatalysatoren [16–18], als Marker in der Biotechnologie [19, 20] oder in organischen Photovoltaikzellen [21–23] eingesetzt. Je nach Anwendung können durch eine gezielte Kombination von Zentralmetall, Liganden und Substituenten die Komplexeigenschaften variiert werden.

Trotz der Vielzahl an experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die vor allem in den vergangenen zwei Dekaden durchgeführt wurden, sind bezüglich der Struktureigenschaften-Beziehungen der Übergangsmetallkomplexe viele Zusammenhänge für eine gezielte Materialentwicklung nicht ausreichend verstanden. Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines tieferen Verständnisses der Mechanismen der radiativen und nicht-radiativen Desaktivierung angeregter Triplett- und Singulett-Zustände bei verschiedenen Ir(III)- und Pt(II)-Komplexen. Dazu wurden Untersuchungen mittels optischer Spektroskopie im Temperaturbereich von 1.2 K bis 380 K und bei magnetischen Flussdichten bis zu 12 T durchgeführt. Die Komplexe wurden in polykristalline Shpol'skii-Matrizen bzw. polymere Matrizen dotiert oder in Lösung gebracht und so unter anderem der Einfluss der direkten Umgebung auf die elektronischen und vibronischen Strukturen der Komplexe untersucht. Außerdem wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals Photolumineszenz-Quantenausbeute-Messungen in dem weiten Temperaturbereich von 1.2 K bis 380 K durchgeführt.

In dieser Arbeit werden photophysikalische Eigenschaften von Ir(ppy)₃ und Ir(F-CN-ppy)₃ diskutiert (Strukturformeln siehe Abb. 1.1). Für den aus einer Vielzahl von Veröffentlichungen bekannten Komplex Ir(ppy)₃ wird erstmals die elektronische Struktur des emittierenden Triplett-Zustands mittels hochauflösender Spektroskopie untersucht. Darüber hinaus werden die Auswirkungen verschiedener Matrizen und Komplexumgebungen auf die Eigenschaften der Triplett-Unterzustände vor allem auf die energetischen Aufspaltungen und die individuellen radiativen und nicht-radiativen Raten in einem weiten Temperaturbereich diskutiert. Weiterhin kann anhand von Ir(F-CN-ppy)₃ der Einfluss der Substituenten auf die photophysikalischen Eigenschaften studiert werden.

Weitere Vertreter der in dieser Arbeit untersuchten oktaedrisch koordinierten Ir-Komplexe stellen homoleptische Ir(III)-Benzimidazo-Verbindungen dar (Strukturfor-

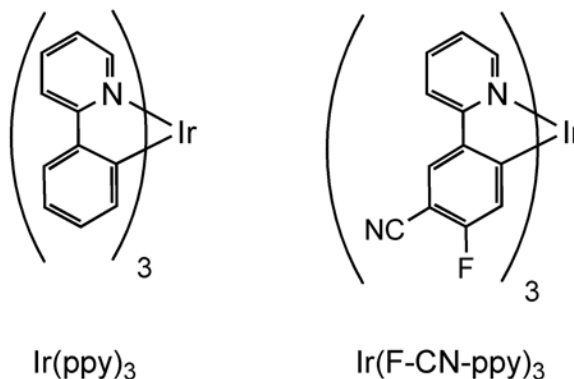


Abbildung 1.1: Strukturformeln der Ir(III)-Phenylpyridinyl-Komplexe.

meln siehe Abb. 1.2). Diese drei Komplexe unterscheiden sich hinsichtlich der Substituenten und der Positionen der Heteroatome. Für alle drei Verbindungen werden detaillierte Untersuchungen bezüglich der Eigenschaften des emittierenden Triplett-Terms sowie der Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse gezeigt. Besonders wird hierbei auf thermisch aktivierte und umgebungsabhängige Löschprozesse eingegangen. Es werden Zusammenhänge zwischen strukturellen und photophysikalischen Eigenschaften erarbeitet und der Einfluss der direkten Komplexumgebung diskutiert.

Schließlich werden Vertreter einer neuen Komplexklasse mit vergleichsweise hohen Emissionsquantenausbeuten vorgestellt. Dabei handelt es sich um Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden (Strukturformeln siehe Abb. 1.3). Diese Komplexe gehen aus Pt(ppy)_2 durch eine Verbrückung der beiden cyclometallisierenden ppy-Liganden hervor.

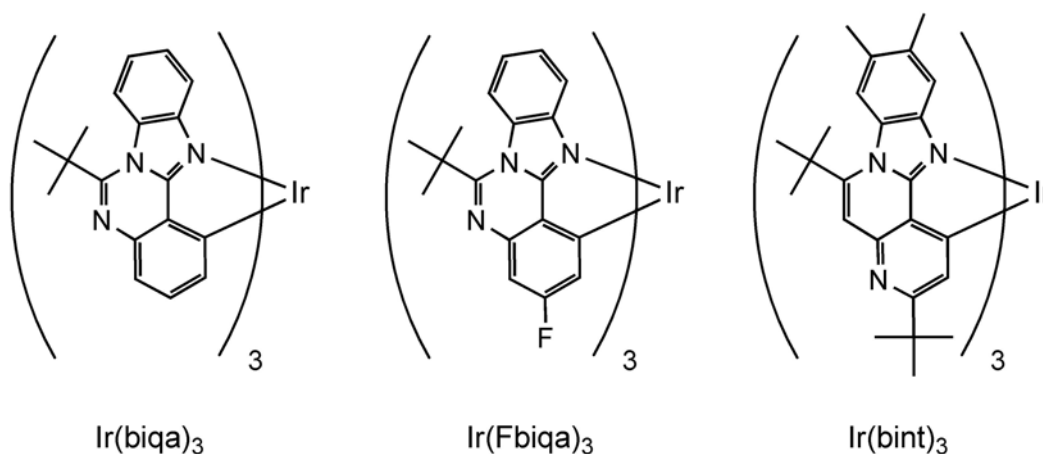


Abbildung 1.2: Strukturformeln der Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe.

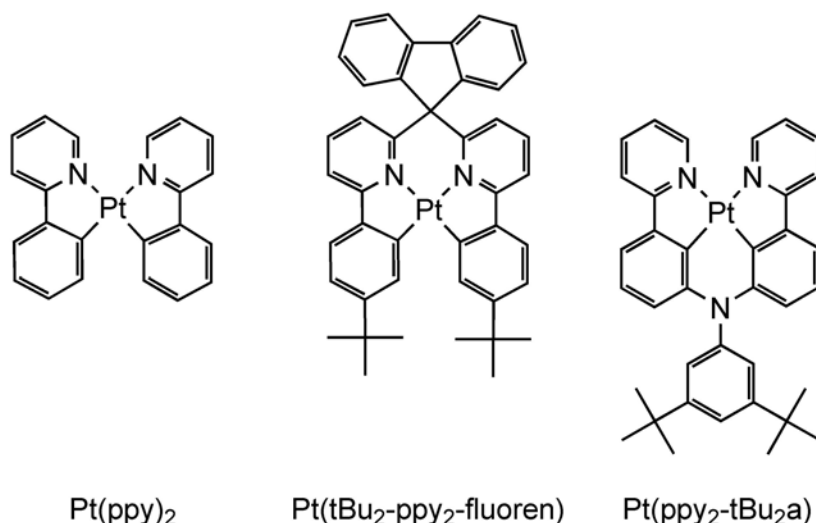


Abbildung 1.3: Strukturformeln des bekannten Pt(ppy)₂-Komplexes und der in dieser Arbeit untersuchten Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Auswirkungen auf die Lumineszenzeigenschaften der Komplexe durch die Verbrückung diskutiert. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf die elektronischen und vibronischen Strukturen der Komplexe und auf die Analyse der Eigenschaften der an der Emission beteiligten Zustände gelegt. Im Besonderen wird bei Pt(ppy₂-tBu₂a) die thermisch aktivierte Emission eines energetisch höher liegenden Singulett-Zustands untersucht.

2 OLED-Einführung

2.1 Einfacher Aufbau, Funktionsprinzip

Die Funktionsweise einer OLED basiert auf dem Phänomen der Elektrolumineszenz, also der Emission von Photonen beim Anlegen einer elektrischen Spannung. Dieser Effekt wurde an organischem Material zuerst von Pope et al. in den sechziger Jahren an Anthrazenkristallen beobachtet. [24, 25] Die Arbeitsspannung lag im Bereich mehrerer hundert Volt bei einer geringen Effizienz. Durch die Verwendung von dünnen Emittierfilmen konnte eine Erniedrigung der angelegten Spannung auf unter 30 V erreicht werden, jedoch bei ebenfalls kleinen externen Quantenausbeuten. [26] 1987 stellten Tang und VanSlyke eine organische Leuchtdiode vor, die bei Spannungen von unter 10 V bei einer externen Quantenausbeute von etwa 1 % betrieben werden konnte. Dies wurde durch eine Reduktion der Schichtdicke der Emittierlage auf etwa 100 nm und die Einführung einer funktionalen Schicht zwischen Anode und Emitterschicht erreicht, die die Lochinjektion sowie den Lochtransport verbesserte. [27] In einem weiter verbesserten Aufbau wurden konjugierte Polymere, die nasschemisch verarbeitet werden können, als Emittier verwendet. [28, 29] Anhand einer derartigen Einschicht-OLED sollen nun der Aufbau und das Funktionsprinzip einer organischen Leuchtdiode näher erläutert werden.

Abb. 2.1 zeigt den schematischen Aufbau und ein vereinfachtes Energieniveauschema einer Einschicht-OLED nach [29]. Auf einem Glassubstrat ist eine als Anode dienende Indium-Zinn-Oxid-Schicht (ITO: indium-tin-oxide) aufgebracht. Bei ITO handelt es sich um eine nicht-stöchiometrische Mischung aus SnO_2 (10-20 %) und In_2O_3 (80-90 %). Der spezifische elektrische Widerstand von ITO weist bei Raumtemperatur einen genügend kleinen Wert von etwa $3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ auf. Der Transmissionsgrad von ITO liegt bei etwa 85 % im sichtbaren Spektralbereich. [30, 31] Auf der Anode befindet sich die Emitterschicht, die hier aus dem konjugiertem Polymer Poly(p-phenylen-vinyl) (PPV) besteht. Den Abschluss bildet eine reflektierende metallische Kathode. Hierfür wurde Aluminium, Magnesium oder Calcium verwendet.

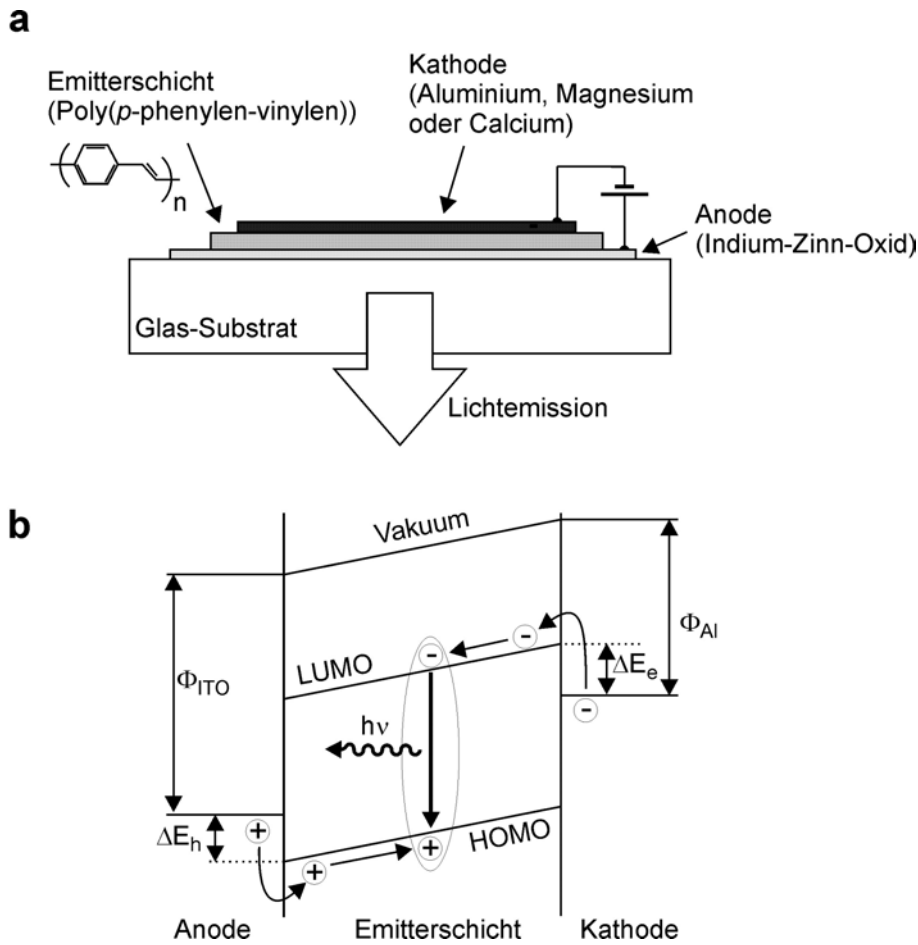


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau (a) und vereinfachtes Energieniveauschema (b) einer Einschicht-OLED nach [29]. An den Schichtübergängen entstehen durch die unterschiedlichen Lagen der Fermi-Energien der Elektroden bezüglich der HOMOs und LUMOs energetische Barrieren für die positiven (ΔE_h) bzw. negativen Ladungsträger (ΔE_e). Φ_{ITO} , Φ_{Al} bezeichnen die Austrittsarbeiten an den Elektroden. Nach der Ladungsträgerinjektion nähern sich die positiven und negativen Ladungsträger in der Emitterschicht und bilden Exzitonen. Diese können unter Emission von Photonen zerfallen.

Legt man eine elektrische Spannung an den Elektroden an, werden Ladungsträger in die Emitterschicht injiziert. Dabei müssen die energetischen Barrieren (ΔE_h , ΔE_e), die sich aus den Differenzen zwischen den Austrittsarbeiten der Elektroden (Φ_{ITO} , Φ_{Al}) und den HOMOs¹ bzw. LUMOs² des Emitttermaterials ergeben, überwunden werden. Um die Injektionsbarrieren ΔE_h und ΔE_e möglichst klein zu halten, sollte das Anodenma-

¹Highest Occupied Molecular Orbital

²Lowest Unoccupied Molecular Orbital

terial eine hohe und das Kathodenmaterial eine niedrige Austrittsarbeit aufweisen und zusätzlich möglichst energetisch nahe an den HOMO- bzw. LUMO-Lagen des angrenzenden Materials liegen. Die Überwindung der Injektionsbarrieren kann durch Tunneln oder auch durch thermische Anregung erfolgen. [32]

Nach der Injektion in die Emitterschicht bewegen sich die positiven und negativen Ladungsträger, getrieben durch das äußere elektrische Feld, aufeinander zu. Durch die geringe Dicke der Emitterschicht im Bereich von 100 nm herrschen bei Betriebsspannungen von wenigen Volt elektrische Feldstärken in der Größenordnung von 10^6 V/cm. Im Gegensatz zu Metallen oder Halbleitern existieren in den amorphen organischen Materialien keine freien Ladungsträger. Die elektrische Ladung wird deshalb thermisch aktiviert von einem Molekül zum nächsten durch Redoxreaktionen übertragen. Dieser schrittweise Ladungsträgertransport wird auch als *hopping* bezeichnet. [33, 34] Die Ladungsträgermobilität im OLED ist um Größenordnungen geringer als üblicherweise in Halbleitern. Die Mobilität der positiven Ladungsträger, sogenannte Defektelektronen oder Löcher, liegt bei etwa 10^{-7} bis 10^{-3} cm²/(Vs), bei den Elektronen sind die Werte dieses Bereichs etwa ein bis zwei Größenordnungen kleiner. [31, 33, 34]

Nähern sich ein Elektron und ein Loch auf ihren entgegengesetzten Wegen genügend, kann es durch die coulombsche Anziehung zur Bildung eines gebundenen Zustands – auch Exziton genannt – kommen. Dieses Exziton kann wieder dissoziieren oder, bei Lokalisation auf einem Emittermolekül, zur Besetzung eines emittierenden Molekülzustands führen und dann strahlungslos relaxieren oder unter Photonenemission zerfallen. [33] Für eine ausführliche Beschreibung der Exzitonenbildung sei auf Kap. 2.3 verwiesen. Die generierten Photonen gelangen über die transparente ITO-Anode und das Glassubstrat aus der OLED.

An der oben diskutierten Einschicht-OLED konnten die grundsätzlichen Mechanismen der Ladungsträgerinjektion, des -transports und der -rekombination anschaulich erklärt werden. Praktische Bedeutung haben Einschicht-OLEDs aufgrund ihrer geringen Effizienz aber kaum. Moderne OLEDs bestehen in der Regel aus mehreren funktionalen Schichten, die in ihrer Gesamtheit zur einer erheblichen Verbesserung des Wirkungsgrades führen. In den Kapiteln 2.2 und 2.4 wird darauf näher eingegangen.

2.2 Kenngrößen und Optimierungsmöglichkeiten

Im Folgenden werden die wichtigsten Kenngrößen zur Bewertung von OLEDs eingeführt. Eine wesentliche Größe ist die externe Quanteneffizienz. Sie gibt das Verhältnis

zwischen den ausgekoppelten Photonen und den in das Device injizierten Elektronen wieder: [35–38]

$$\eta_{ext} = \gamma \cdot \beta \cdot \phi_{PL} \cdot \chi_{out} \quad (2.1)$$

Dabei ist γ der sogenannte Charge-Balance-Faktor, der das Verhältnis von injizierten Ladungsträgern und den daraus resultierenden Exzitonen in der Emitterschicht ausdrückt. [35–37] Um hohe Werte für γ zu erhalten, ist es notwendig, dass möglichst alle injizierten positiven und negativen Ladungsträger in der Emitterschicht rekombinieren. Dazu muss verhindert werden, dass Leckströme auftreten. Unter Leckströmen versteht man den direkten Transport eines injizierten Ladungsträgers zur entsprechenden Gegenelektrode. Die Leckströme lassen sich durch das Einbetten der Emissionsschicht zwischen eine Loch- und eine Elektronenblockierschicht nahezu unterbinden. Diese Blockierschichten bewirken, dass die Ladungsträger jeweils nur bis zur Emitterschicht wandern können und dort in hohen Konzentrationen vorliegen. γ -Werte bis zu 100 % sind erreichbar. [39]

β gibt den Anteil der generierten Exzitonen an, die zu einer Population eines emittierenden Zustands führen. Bei klassischen organischen Singulett-Emittern beträgt dieser Wert maximal $\beta = 0.25$. Durch das sogenannte *Triplet-Harvesting* lässt sich β bis zu 100 % steigern. [9, 33] Eine ausführliche Darstellung ist in Kap. 2.3 zu finden.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute ϕ_{PL} drückt die Wahrscheinlichkeit aus, mit der ein angeregtes Emittermolekül durch Abgabe eines Photons in den elektronischen Grundzustand übergeht. Unter der Voraussetzung, dass die internen Relaxationsprozesse in den emittierenden Zustand sehr schnell und vollständig stattfinden, kann die Photolumineszenz-Quantenausbeute durch das Verhältnis der Ratenkonstanten des emittierenden Zustands beschrieben werden: [40]

$$\Phi_{PL} = \frac{k^r}{k^r + k^{nr}} = \frac{1}{k} k^r = \tau k^r \quad (2.2)$$

k^r und k^{nr} sind die radiativen bzw. nicht-radiativen Desaktivierungsraten. k stellt die Gesamtdesaktivierungsrate dar, sie setzt sich aus den radiativen und nicht-radiativen Raten zusammen. τ ($= \frac{1}{k}$) steht für die experimentell zugängliche Emissionslebensdauer. Neben einer Vielzahl an fluoreszierenden Emittern sind auch phosphoreszierende Komplexe bekannt, die eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von nahezu 100 % aufweisen (siehe [41–43] sowie Kap. 4, 6). Phosphoreszierende Komplexe reagieren allerdings bedingt durch ihre relativ lange Emissionslebensdauer im Mikrosekundenbereich empfindlicher auf bimolekulare Prozesse als fluoreszierende Emitter. Typische Löschprozesse sind Triplett-Triplett-Annihilation [44–47] oder Exziton-Polaron-Quenching [46, 48, 49]. Diese Prozesse treten zunehmend mit steigender Stromdichte

j auf und sind verantwortlich für das sogenannte *Roll-Off*-Verhalten, also die Abnahme der externen Quanteneffizienz bei zunehmender zugeführter elektrischer Leistung. [10, 45, 46, 50]

Der letzte Faktor in Gl. 2.1 bezeichnet den optischen Auskoppelfaktor χ_{out} . OLEDs sind üblicherweise auf ein Glassubstrat aufgebaut, durch das auch die Auskopplung der generierten Photonen erfolgt. Durch Totalreflektionen und Wellenleitereffekte sowie durch Oberflächenplasmonen an den Metallelektroden entstehen Verluste von etwa 75 % bis 80 %. Der resultierende Wert für die Auskopplung beträgt somit etwa $\chi_{out} \approx 0.2$. [36, 51–53] χ_{out} birgt daher großes Potential zur Verbesserung der OLED-Effizienz. Ansätze zur Verbesserung der Auskopplung existieren. Es wird beispielsweise über die Strukturierung des Substrats mittels Mikro-Halbkugeln oder -Linsen [54–57] oder über eine Optimierung der OLED-Schichtdicken bezüglich der Auskopplung [52, 58, 59] berichtet. Außerdem kann durch gezielte Anpassung der Brechungsindizes verschiedener Schichten oder Substrukturen (einschließlich des Substrats) eine Steigerung von χ_{out} erzielt werden. [60–62] Die Optimierung der Lichtauskopplung kann allerdings die Abstrahleigenschaften einer OLED, wie die Blickwinkelunabhängigkeit, verändern und verursacht teilweise hohen Produktionsaufwand. [36] Lässt man den Auskoppelfaktor χ_{out} in Gl. 2.1 unberücksichtigt, kann aus dem Produkt aus γ , β und ϕ_{PL} die sogenannte interne Quanteneffizienz angegeben werden.

Der Gesamtwirkungsgrad einer OLED ergibt sich aus dem Produkt der externen Quantenausbeute η_{ext} und dem Verhältnis aus der Energie eines emittierten Photons $h\nu$ und der zur Emission aufgebrauchten elektrischen Energie: [37, 38]

$$\eta_{ges} = \eta_{ext} \cdot \frac{h\nu}{eU} \quad (2.3)$$

U gibt die angelegte Spannung an und e steht für die Elementarladung. Je niedriger die Betriebsspannung einer OLED gehalten werden kann, desto höher fällt der Gesamtwirkungsgrad aus. Dazu müssen eine effiziente Ladungsträgerinjektion und ein guter Ladungsträgertransport gegeben sein. In einem Mehrschichtaufbau (siehe Kap. 2.4) können mit Hilfe von Elektronen- bzw. Lochinjektionsschichten die energetischen Barrieren zwischen den Elektroden und den darauf folgenden Schichten herabgesetzt werden. Verwendung finden hier beispielsweise LiF als Elektroneninjektionsmaterial [63–65] bzw. PEDOT:PSS [Poly(ethylenedioxythiophen) dotiert mit Polystyrolsulfonsäure] zur Verbesserung der Lochinjektion [66, 67]. Zusätzlich müssen die HOMO- und LUMO-Lagen benachbarter Schichten in der OLED aufeinander abgestimmt sein. Außerdem können die Loch- bzw. Elektronenleitermaterialien dotiert werden, um einen effizienten Ladungsträgertransport zu erhalten. Durch die zusätzlichen Ladungsträger nimmt

die elektrische Leitfähigkeit der entsprechenden Schichten für Elektronen oder Löcher zu. [68] Insgesamt kann durch die Reduzierung von energetischen Barrieren und des elektrischen Widerstands die Betriebsspannung abgesenkt und dadurch der Gesamtwirkungsgrad erhöht werden.

Der Gesamtwirkungsgrad wird oftmals auch als photometrische Größe angegeben und dann als Lichtausbeute bezeichnet. Die Lichtausbeute ist definiert als das Verhältnis von abgegebenen Lichtstrom L und zugeführter elektrischer Leistung P_{el} und wird in lm/W gemessen: [35, 38, 69, 70]

$$\eta_l = \frac{L}{P_{el}} = \Phi \cdot \eta_{ges} \quad (2.4)$$

L beinhaltet die spektrale Augenempfindlichkeit. Die Lichtausbeute kann auch als Produkt aus dem Gesamtwirkungsgrad η_{ges} und der mit der wellenlängenabhängigen Augenempfindlichkeit gewichteten spektralen Intensitätsverteilung der Emission Φ angegeben werden.

2.3 Exzitonenbildung und Spinstatistik, Triplett-Harvesting

In Kap. 2.1 wurde bereits die Exzitonenbildung in einer OLED kurz beschrieben. Im Folgenden soll nun näher auf die einzelnen Prozesse eingegangen werden. Dazu wird eine dotierte Emissionsschicht betrachtet, also eine organische Matrix, in die in niedriger Konzentration Emitttermoleküle, beispielsweise metallorganische Komplexe, eingebettet sind. Die Exzitonenbildung kann hier auf zwei unterschiedlichen Wegen erfolgen. Möglich wäre die Bildung des Exzitons in der Matrix in Verbindung mit nachfolgendem Energietransferprozessen zu einem Emitttermolekül. Dieser Mechanismus hat sich jedoch als nachteilig erwiesen. [71–73] Deshalb wird hier der Weg der Exzitonenbildung direkt am Emitttermolekül betrachtet. [33, 72, 74, 75]

Abb. 2.2 zeigt ein vereinfachtes Modell der Exzitonenbildung am Emitttermolekül. Dieser Mechanismus wird auch als *charge trapping* bezeichnet. [33, 77] Es wird angenommen, dass am Emitttermolekül bereits ein Loch lokalisiert ist. Diese Annahme konnte experimentell an unterschiedlichen OLEDs nachgewiesen werden. [39, 74, 75, 78] Das Elektron bewegt sich, getrieben durch das äußere elektrische Feld, durch Hopping-Prozesse in der Matrix. Ist der Abstand zwischen dem Elektron und dem Loch genügend groß, besteht keine Korrelation zwischen den beiden Ladungsträgern. Nähert sich das Elektron dem lokalisierten Loch an, so erfährt es durch die Coulomb-Wechselwirkung

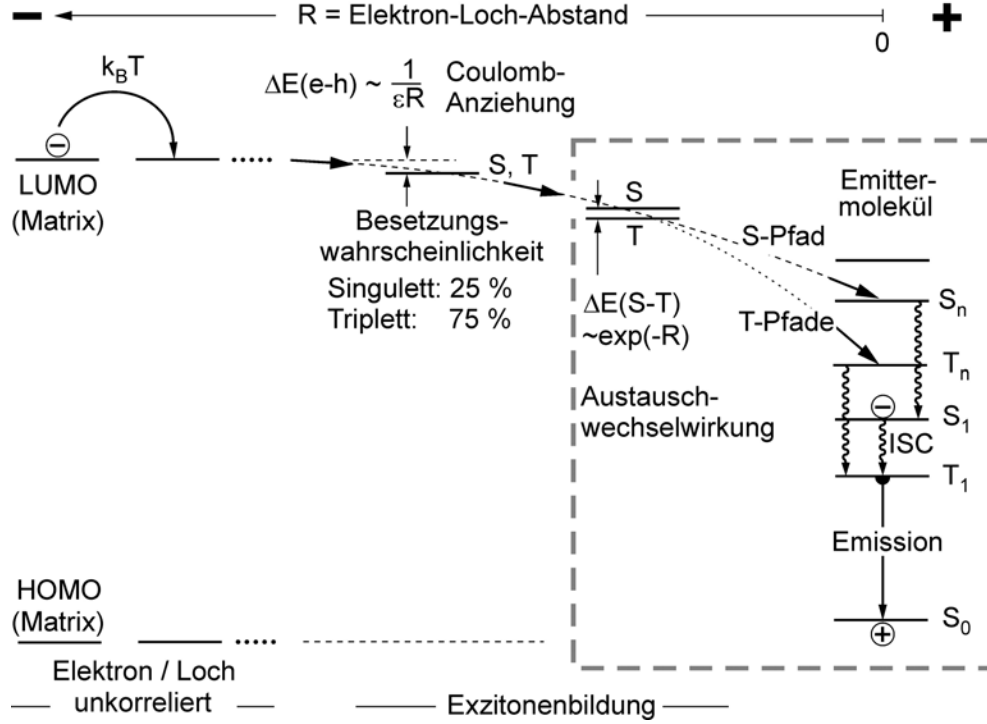


Abbildung 2.2: Dynamik der Exzitonenbildung und Entstehung eines angeregten Zustands am Emittermolekül nach Yersin [33, 76]. Es wird angenommen, dass das Loch bereits am Emittermolekül lokalisiert ist (rechts). Das Elektron nähert sich dem Loch und wird durch die Coulomb-Anziehung an dieses gebunden, es entsteht ein Exziton. Bei einem Elektron-Loch-Abstand von weniger als etwa 10 Å führt die Austauschwechselwirkung zu einem Aufspalten der Singulett- und Triplett-Zustände. Strahlungslose Relaxationsprozesse führen zur Besetzung des niederenergetischsten angeregten Singulets S_1 bzw. Triplets T_1 . Die Besetzungswahrscheinlichkeit des S_1 beträgt gemäß der Spinstatistik 25 %, die des T_1 75 %.

eine Anziehung. Die Bindungsenergie zwischen Elektron und Loch aufgrund der elektrostatischen Attraktion beträgt:

$$\Delta E(e-h) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R} \quad (2.5)$$

R ist der Elektron-Loch-Abstand, ϵ und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstanten des Matrixmaterials bzw. des Vakuums und e die Elementarladung. Wenn das Elektron dem Loch genügend nahe ist, entsteht ein gebundener Zustand, ein Exziton. Der kritische Abstand R_C der Exzitonenbildung lässt sich abschätzen, indem man die Bindungsenergie $\Delta E(e-h)$ und die thermische Energie $k_B T$ gleichsetzt. Für ϵ wird ein Wert von 3 an-

genommen.³ Es ergibt sich bei Raumtemperatur ein Wert von etwa $R_C = 180 \text{ \AA}$. Das bedeutet, dass bei diesem Abstand die Ladungsträger auf entfernten Molekülen lokalisiert sein können. Das Exziton erstreckt sich somit über eine große Zahl von Molekülen. [33, 76, 81]

Sowohl Elektron wie Loch sind spinbehaftete Teilchen. Der Spin des Lochs ist hierbei gleich dem Spin des im HOMO des Emittermoleküls verbliebenen Elektrons. Der Gesamtspin S des gebildeten Exzitons addiert sich aus dem Spin des Elektrons und dem des Lochs und kann entweder $S = 0$ oder $S = 1$ betragen. Für $S = 0$ liegt ein Singulett-Zustand mit der Multiplizität 1 vor. Ein Gesamtspin von $S = 1$ entspricht einem Triplett-Zustand mit der Multiplizität 3. Der Triplett-Zustand besteht aus drei Unterzuständen. Zusammen mit dem Singulett existieren somit vier mögliche Zustände, die bei der Exzitenenbildung populiert werden können. Jeder dieser vier Zustände ist gleichberechtigt und wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt. Statistisch gesehen entstehen so bei einer großen Zahl von Elektron-Loch-Paaren 25 % Singulett- und 75 % Triplett-Exzitonen. [33, 76, 82, 83] Diese theoretische Voraussage konnte experimentell bestätigt werden. [82–84]

In Hopping-Prozessen nähert sich durch die Coulomb-Wechselwirkung das Elektron dem Loch weiter an. Bei einem Elektron-Loch-Abstand von weniger als etwa 10 bis 15 \AA überlappen die Wellenfunktionen der beiden Ladungsträger zunehmend. Deshalb muss die Austauschwechselwirkung, die ein energetisches Aufspalten des Singuletts und Triplets bewirkt, berücksichtigt werden. [33, 76, 85] Die Singulett-Triplett-Aufspaltung $\Delta E_{S,T}$ hängt näherungsweise exponentiell vom Elektron-Loch-Abstand ab und steigt dadurch bei kleiner werdendem R rapide an. [33, 76] Ist das Elektron bereits an einem nächsten Nachbarn zum Emittermolekül lokalisiert, liegt ein stark gebundenes Exziton vor. Dieses kann, einem angeregten Molekül ähnlich, als Charge-Transfer-Zustand betrachtet werden und wird als sogenannter **DMCT**-Zustand⁴ bezeichnet. [33, 76] Geht das Elektron in einem letzten Hopping-Schritt auf das Emittermolekül über, so ist das Exziton einem angeregten Zustand des Emittermoleküls äquivalent. Nun relaxiert dieser angeregte Zustand sehr schnell in den niedrigsten angeregten Singulett \mathbf{S}_1 bzw. Triplett \mathbf{T}_1 . [86] Diese strahlungslose Relaxation geschieht im (Sub-)Pikosekundenbereich. [33, 87] Die Spinkonfiguration der Exzitonen bleibt während des gesamten Vorgangs von der Annäherung des Elektrons an das Loch bis zur Besetzung der niedrigsten an-

³Die Dielektrizitätskonstante von PVK (Poly(N-vinylcarbazol)), einem typischen Matrixmaterial in OLEDs, beträgt etwa $\epsilon_{PVK} = 3$. [79, 80]

⁴Dopand-to-Matrix Charge-Transfer

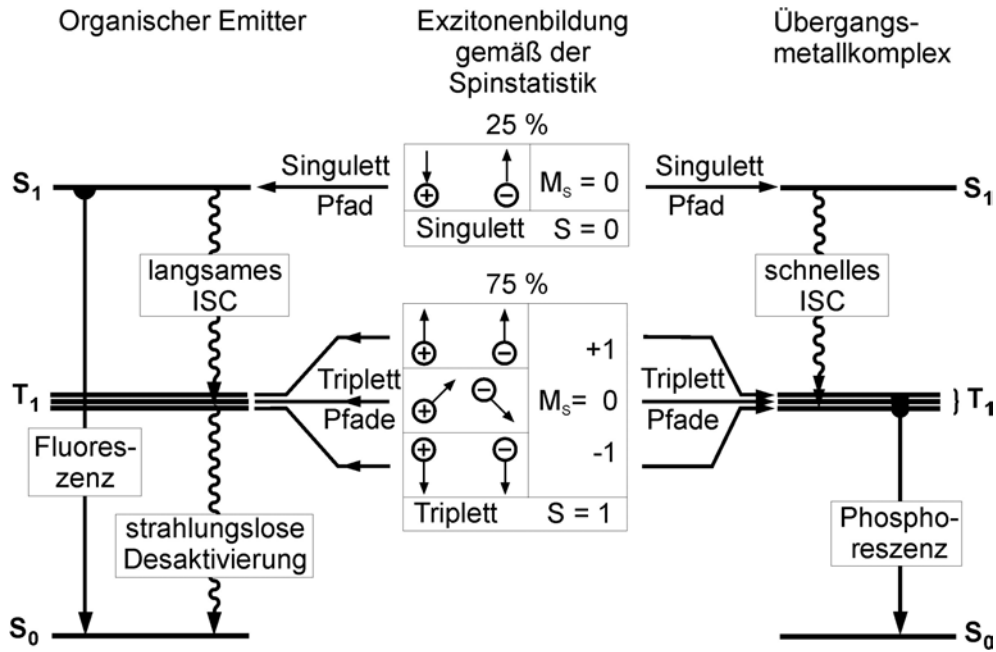


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse bei Singulett- und Triplett-Emittern und Veranschaulichung des Triplett-Harvesting gemäß [33, 76]. Nach der Exzitonenbildung ist bei 25% der angeregten Emittermoleküle der Singulett-Zustand S_1 , bei 75% der Triplett-Zustand T_1 bevölkert. S gibt die Spin-Multiplizität an, M_s die magnetische Quantenzahl. Links: Bei organischen Molekülen gehen die angeregten Singulett-Zustände häufig mit hoher Quantenausbeute fluoreszierend in den Grundzustand über. Die Triplett-Exzitonen relaxieren strahlungslos. Rechts: Durch Spin-Bahn-Kopplung wird eine hohe Intersystem-Crossing-Rate (ISC) hervorgerufen. Es findet eine schnelle Relaxation aus dem S_1 in den T_1 statt. Deshalb liegen 100 % der Moleküle im tiefsten angeregten Triplett-Zustand vor. Durch die Verwendung von Triplett-Emittern kann so eine bis zu viermal höhere interne Quanteneffizienz in OLEDs erreicht werden. Dieses Konzept ist unter dem Begriff Triplett-Harvesting bekannt.

geregten Zustände am Emittermolekül erhalten. Deshalb beträgt das Verhältnis von Emittermolekülen im S_1 - und T_1 -Zustand 1:3. [33, 76, 83, 84]

Abb. 2.3 (Mitte) zeigt die Situation nach der Exzitonenbildung. Es liegen im statistischen Limit 25 % Singulett-Exzitonen und 75 % Triplett-Exzitonen vor. Für die weiteren Relaxationsprozesse sind die Emittermoleküle ausschlaggebend. Handelt es sich um fluoreszierende organische Moleküle, sogenannte Singulett-Emitter, so kann eine effiziente Fluoreszenz auftreten. Die Zeitkonstante des Übergangs vom angeregten Singulett in den Grundzustand beträgt üblicherweise wenige Nanosekunden. Konkurrierende Prozesse, wie Intersystem-Crossing aus dem S_1 - in den T_1 -Zustand, verlaufen

bei organischen Molekülen mit Zeitkonstanten, die um Größenordnungen höher liegen können. [33, 40] Zur Emission tragen allerdings lediglich die Singulett-Exzitonen bei. Die Triplett-Exzitonen werden durch strahlungslose Prozesse in den Grundzustand überführt, der strahlende Übergang aus dem T_1 - in den S_0 -Zustand ist bei organischen Molekülen in der Regel stark verboten. Deshalb gehen 75 % der Exzitonen für die Emission im OLED verloren. Die maximale interne Quantenausbeute bei Verwendung von organischen Molekülen als Emmitter in OLEDs beträgt demnach 25 %. Werden jedoch Übergangsmetallkomplexe als Emmitter eingesetzt, so lässt sich die Effizienz erheblich steigern. Die durch das schwere Zentralion hervorgerufene Spin-Bahn-Kopplung bewirkt eine Abschwächung des Übergangsverbots zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen. Deshalb kann eine effiziente Phosphoreszenz mit Photolumineszenz-Quantenausbeuten von bis zu 100 % auftreten. [41–43] Außerdem wird ein deutlich effektiveres Intersystem-Crossing beobachtet. Die Zeitkonstanten liegen bei Übergangsmetallkomplexen im Piko- bis Femtosekundenbereich. [33, 88, 89] Eine Emission aus dem S_1 -Zustand wird somit praktisch vollständig unterdrückt, und die Singulett-Anregung geht in den T_1 -Zustand des Emittermoleküls über. Die gesamte Anregung wird im T_1 -Zustand des Komplexes gesammelt. Dieses Phänomen wird als Triplett-Harvesting bezeichnet. [33, 82] Durch die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Triplett-Emmitter ist folglich eine interne Quantenausbeute von bis zu 100 % möglich. Die OLED-Effizienz ist damit bei Verwendung von Triplett-Emittern im Vergleich zu fluoreszierenden organischen Emittern um bis zu viermal größer.

2.4 Mehrschichtaufbau und Materialien

In den vorhergehenden Kapiteln wurden das Funktionsprinzip und Kenngrößen einer OLED vorgestellt und verschiedene Optimierungsmöglichkeiten aufgezeigt. Im Folgenden wird nun eine für effiziente OLEDs übliche komplexe Mehrschichtarchitektur beschrieben, in der die bereits diskutierten Aspekte berücksichtigt sind.

Abb. 2.4 zeigt in schematischer Darstellung eine Mehrschicht-OLED. Diese ist in unterschiedliche funktionale Schichten aufgeteilt. Der Aufbau beginnt mit einem Glassubstrat, auf das die Anode aufgebracht ist. Auf der Anodenseite erfolgt in diesem Beispiel die Auskopplung des generierten Lichts, die OLED wird entsprechend als *bottom-emitting* OLED bezeichnet. Umgekehrt können die Photonen auch über die Kathode aus der OLED geführt werden (*top-emitting* OLED) [90–92], dieser Fall wird im Weiteren aber nicht näher betrachtet. Als Anodenmaterial wird wegen seiner hervorragenden Leiter- und Transmissionseigenschaften oftmals ITO verwendet.

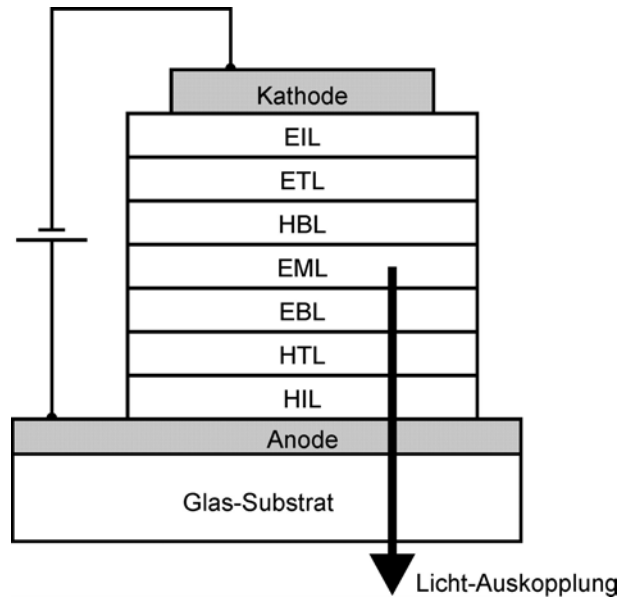


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines Mehrschichtaufbaus einer OLED. Die verschiedenen Schichten übernehmen spezifische Funktionen: Anode, Lochinjektionsschicht (HIL: hole-injection layer), Lochtransportschicht (HTL: hole-transporting layer), Elektronenblockierschicht (EBL: electron-blocking layer), Emissionsschicht (EML: emissive layer), Lochblockierschicht (HBL: hole-blocking layer), Elektronentransportschicht (ETL: electron-transporting layer), Elektroneninjectionsschicht (EIL: electron-injection layer) und abschließend die Kathode.

Die ITO-Schicht kann durch eine Sauerstoff- oder Argon-Plasma-Behandlung geglättet und gereinigt werden, bevor weitere Schichten aufgetragen werden. Diese Behandlung führt zu einem besseren Kontakt zur nachfolgenden Schicht und verbessert die Injektion von Ladungsträgern. [93, 94] Ebenfalls zur Erhöhung der Ladungsträgerinjektion an der Anodenseite trägt eine Lochinjektionsschicht (HIL) bei. Hier finden Materialien Verwendung, die den Löchern eine niedrigere energetische Barriere entgegensetzen als die auf die HIL folgende Lochtransportschicht (HTL). Als HIL wird meist PEDOT:PSS eingesetzt. [67, 95] Fügt man PEDOT:PSS beispielsweise einen kleinen Anteil eines mehrwertigen Alkohols wie Glycerin oder Sorbit bei, so erhöht sich bei gleich bleibender Transmission die elektrische Leitfähigkeit erheblich, und das modifizierte PEDOT:PSS kann direkt als Anode genutzt werden. [95–97] Weitere ITO-Ersatzmaterialien⁵ stellen Polyanilin [99] und weitere spezielle Formulierungen von PEDOT:PSS [100] dar. Als weitere HIL-Materialien sind m-MTDATA [4,4',4''-tris{N,(3-

⁵ITO enthält Indium, ein teures und seltenes Metall. Nach pessimistischen Schätzungen ist der Zenit der weltweiten Produktion bereits erreicht. [98] Deshalb wird nach ITO-Ersatzmaterialien gesucht.

methylphenyl)-N-phenylamino}-triphenylamin] oder auch CuPc [Kupferphthalocyanin] bekannt. [101, 102] Des Weiteren konnte die Lochinjektion beispielsweise durch das Einbringen einer 5 Å dicken Platinschicht zwischen ITO und dem Lochtransportmaterial TPD [N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin] gesteigert werden. [103]

An der Kathodenseite wird eine dünne, aufgedampfte metallische Schicht (Al, Mg oder Ca) als Elektrode verwendet. Diese Schicht ist reflektierend, die im OLED generierten Photonen werden zur Anodenseite ausgekoppelt. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass mit TDAE [Tetrakis(dimethylamino)ethylen] oberflächenbehandeltes PEDOT:PSS eine verminderte Austrittsarbeit von 3.9 eV aufweist und damit als Kathode einsetzbar ist. [104] Somit könnten metallfreie OLEDs hergestellt werden.

Zur Erleichterung der Injektion von Elektronen wird als EIL (Elektroneninjectionsschicht) oftmals LiF [65, 105, 106] in Verbindung mit einer Al-Kathode angewendet. Eine nur wenige Angström dicke Schicht dieses Materials zwischen der Kathode und der ETL (Elektronentransportschicht) verbessert die OLED-Effizienz drastisch. Grund dafür ist ein durch die LiF-Schicht hervorgerufenes Absenken der Austrittsarbeit der Al-Elektrode und damit verbunden eine Verkleinerung der Injektionsbarriere für Elektronen. Durch die LiF-Schicht wird außerdem eine Reaktion zwischen der Al-Kathode und der ETL verhindert. [64, 106] Weitere EIL-Materialien sind beispielsweise CsF [107] oder MgO [63].

Nach den Elektroden und Injektionsschichten folgen Ladungsträgertransportschichten, die einen effizienten Ladungsträger-Transfer zur EML (Emissionsschicht) ermöglichen. Lochleiter sollten morphologisch und thermisch stabil sein und eine hohe Lochmobilität zeigen. Darüber hinaus ist ein niedriges Ionisationspotential und eine kleine Elektronenaffinität in Verbindung mit einem großen HOMO-LUMO-Abstand wünschenswert, da dann das Lochleitermaterial auch als Elektronenblockierschicht (EBL) dienen kann. [37, 108] Typische Lochleiter sind aromatische Diamine, wie das bereits oben genannte TPD oder α -NPD [N,N'-Bis(1-naphtyl)-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamin]. [108, 109] Als Elektronenleiter findet man in OLEDs oftmals Metallchelate wie Alq₃ (Aluminium-tris-8-hydroxy-quinolinat) oder auch Oxadiazole wie t-Bu-PBD (2-(4'-Biphenyl)-5-(4''-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazol). [37]

Die eigentlich aktive Schicht in einer OLED stellt die Emissionsschicht (EML) dar. Sie liegt zwischen den Ladungsträgertransportschichten (HTL, ETL) und wird von Ladungsträgerblockierschichten (HBL, EBL) flankiert. Die Blockierschichten verhindern eine weitere Drift der Elektronen bzw. Löcher zur jeweiligen Gegenelektrode, ohne dass eine Rekombination stattfindet (vgl. Kap. 2.2). Um die Ladungsträger in der EML zu

halten sollte das LUMO der EBL deutlich höher liegen als das LUMO der EML und das HOMO der HBL deutlich niedriger als das HOMO der EML. Einen prominenten Vertreter eines Lochblockiermaterials stellt BCP [Bathocuproin = 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenantrolin] dar. [11, 110, 111] Als Elektronenblockiermaterial kann beispielsweise Ir(ppz)₃ [*fac*-Tris(phenylpyrazol)iridium(III)] verwendet werden. [112]

Die EML in effizienten OLEDs besteht meist aus einer organischen Schicht, die als Matrix dient, dotiert mit wenigen Gew.% eines metallorganischen Komplexes. Diese Triplett-Emitter steigern die Quanteneffizienz um etwa das Vierfache im Vergleich zu OLEDs mit organischen Singulett-Emittern (vgl. Kap. 2.3). Der prominenteste phosphoreszierende Emitter ist Ir(ppy)₃ [*fac*-Tris[2-(2'-pyridyl)phenyl]iridium(III)]. [10, 11, 46, 50] Dieser kann beispielsweise in CBP [4,4'-Bis(carbazol-9-yl)biphenyl] dotiert werden. [10] Bei derartig dotierten Emitterschichten ist wichtig, dass der tiefste Triplett des Matrixmaterials energetisch signifikant höher liegt als der Triplett des emittierenden Komplexes. Ansonsten kann es zu unerwünschten Energietransferprozessen vom Emitter zur Matrix kommen, die die OLED-Effizienz herabsetzen. [76]

2.5 Klassifizierung

OLEDs werden üblicherweise in zwei grundsätzliche Klassen, die sich aus den unterschiedlichen Herstellungsverfahren ergeben, eingeteilt. [34, 113] Zum einen können OLED-Materialien nasschemisch prozessiert werden. Verwendung finden hier vor allem Polymere. Die daraus resultierenden OLEDs werden demnach auch als Polymer-OLEDs oder kurz PLEDs bezeichnet. PLEDs sind in der Regel aus nur einer oder wenigen organischen Schichten aufgebaut. Diese übernehmen meist mehrere verschiedene Funktionen wie Elektronen- und/oder Lochtransport und Lichtemission [28, 29, 34, 81] In PLEDs in ihrer ursprünglichen Form finden organische Materialien ihren Einsatz als Emitter. Die interne Quanteneffizienz dieser OLEDs ist dadurch auf maximal 25 % begrenzt (siehe Kap. 2.3). PLEDs zeigen deshalb eine vergleichsweise hohe Wärmeentwicklung aufgrund der nicht-radiativen Desaktivierung der Triplett-Exzitonen. Als großer Vorteil der Polymer-OLEDs kann die relativ einfache Herstellung über Spin-Coating, Sprüh- und Druckverfahren angesehen werden. Durch diese Verfahren ist eine kostengünstige Herstellung von großflächigen einfarbigen Beleuchtungselementen möglich. Außerdem können über hochauflösenden Tintenstrahldruck Vollfarbendisplays produziert werden. Bei der nasschemischen Herstellung von OLEDs werden die Polymere oder entsprechende Vorstufen, die dann in einem weiteren Prozessschritt direkt auf dem Substrat polymerisiert werden, in Lösung aufgebracht. Wichtig ist bei einem

Mehrschichtaufbau, dass auf die Orthogonalität der verwendeten Lösungsmittel bei den aufeinander folgenden Schichten geachtet wird. Andernfalls werden bereits prozessierte Schichten angegriffen. [8, 34] Abhilfe können beispielsweise vernetzbare Polymere schaffen, die nach der Prozessierung eine unlösliche Schicht bilden. Dadurch ist es im Prinzip möglich, beliebig viele verschiedene Schichten aufzubringen. [34]

Eine weitere OLED-Hauptklasse bilden sogenannte SMOLEDs⁶. Die unterschiedlichen funktionalen Schichten bestehen bei diesen OLEDs aus kleinen verdampfbaaren Molekülen, die im Hochvakuum aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden werden. Diese Herstellungsweise zeichnet sich gegenüber der nasschemischen Prozessierung durch mehrere Vorteile aus. Die Abhängigkeit von der Lösungsmittelproblematik entfällt. Dadurch lassen sich komplexe Vielschichtstrukturen, die für den Aufbau einer effizienten OLED nötig sind (siehe Kap. 2.4), aufbauen. Außerdem können die Schichtdicken nanometergenau über die Aufdampfzeiten eingestellt werden. Durch den Sublimationsprozess erfolgt zudem eine Aufreinigung der Materialien, so dass hochreine Schichten entstehen. Verunreinigung können sowohl die Effizienz als auch die OLED-Lebensdauer deutlich reduzieren. [34] Als Emittiermaterial werden bei SMOLEDs in der Regel metallorganische Komplexe verwendet. Diese Triplett-Emitter führen in der OLED zu internen Quantenausbeuten von bis zu 100 %. SMOLEDs eignen sich derzeit besser für die Herstellung von Displays als PLEDs, da sich die nasschemische Strukturierung von Bildpunkten noch als schwierig erweist. [8] Die pixelartige Struktur bei SMOLEDs in den drei Grundfarben rot, grün und blau wird durch den Einsatz von Schattenmasken erreicht. [8, 34] Ein großer Nachteil der SMOLEDs sind jedoch die hohen Fertigungskosten in Aufdampfanlagen und die noch unzureichend entwickelte Skalierbarkeit des Aufdampfprozesses.

Neben den beiden ursprünglichen OLED-Basisklassen sind des Weiteren verschiedene hybride OLED-Typen bekannt. Nennenswert sind hier vor allem OLEDs, in denen Dendrimere [114, 116–119] oder funktionalisierte (Co-)Polymere [115, 120–125] zum Einsatz kommen. Dendrimere bestehen aus einem Kern, Dendronen und Oberflächengruppen (siehe Abb. 2.5). Der Kern kann aus einem fluoreszierenden organischen Emitter oder vorteilhafter aus einem phosphoreszierenden metallorganischen Komplex bestehen. Über die Dendronen und Oberflächengruppen lassen sich Eigenschaften des Dendrimers einstellen. Darunter fallen Anpassungen des Elektronen- bzw. Lochleitungsverhaltens durch die Verwendung von entsprechenden Ladungsträgertransportmaterialien oder auch die Veränderung der Löslichkeit, um eine nasschemische Prozessierung zu

⁶Small Molecule Organic Light-Emitting Device

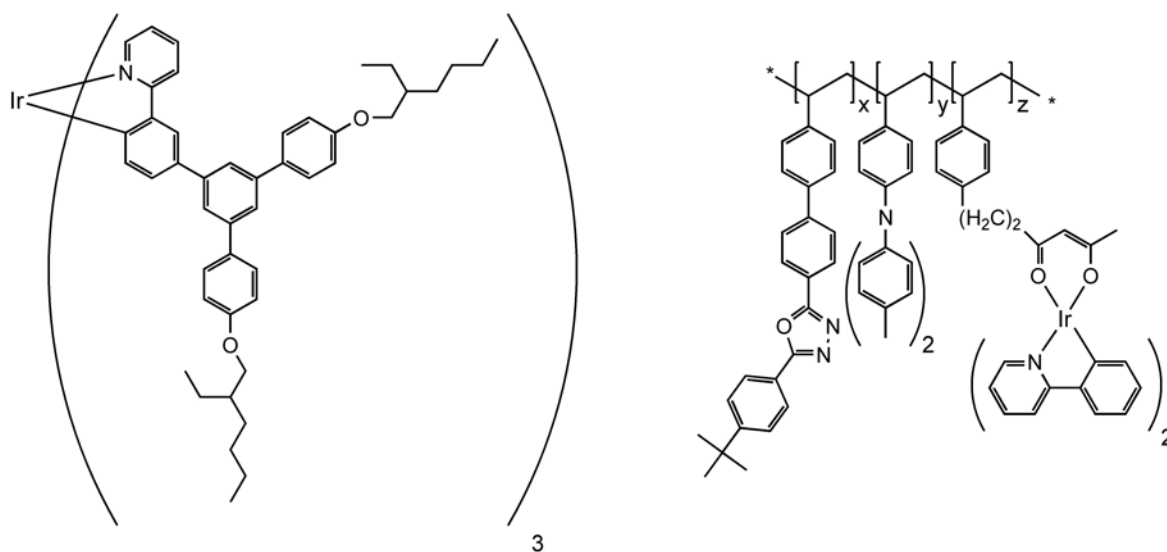


Abbildung 2.5: Beispiele für ein Dendrimer nach Ref. [114] (links) und für ein funktionalisiertes Polymer nach Ref. [115] (rechts). Dendrimere bestehen aus einem Kern, an dem sich Dendronen, in beliebiger Verzweigungstiefe, und Oberflächengruppen anschließen. Bei funktionalisierten Polymeren sind Seitengruppen an einem polymeren Grundgerüst meist kovalent gebunden. Die Variationsmöglichkeiten der Funktionsgruppen sind nahezu unbegrenzt.

ermöglichen. [117] Durch die räumliche Ausdehnung der Dendrimere können die emittierenden Kerne auf Abstand gehalten werden. Bimolekulare Löschprozesse, wie Triplett-Triplett-Annihilation, werden dadurch abgeschwächt oder vollständig unterdrückt. [114] Es ist somit möglich, OLEDs mit höheren Emittierkonzentrationen, beispielsweise für Anwendungen, die eine hohe Leuchtdichte erfordern, herzustellen. Ähnliches gilt für funktionalisierte Polymere. Diese bestehen aus einem Grundgerüst, an dem funktionale Bestandteile kovalent gebunden sind (siehe Abb. 2.5). Als Seitenkettengruppen werden hier beispielsweise Elektronen- und Lochleiter sowie Triplett-Emitter je nach Bedarf eingesetzt. [115, 126] Die feste Bindung der Seitengruppen an das polymere Grundgerüst verhindert Aggregationen und Phasen-Separationen, die sich nachteilig auf die OLED-Effizienz und -Lebensdauer auswirken können. Bei beiden Typen, also bei Dendrimern und funktionalisierten Polymeren, besteht eine nahezu unbegrenzte Variationsmöglichkeit der funktionalen Bestandteile und somit die Möglichkeit OLEDs den unterschiedlichsten Anforderungsprofilen anzupassen. Beide Materialtypen werden nasschemisch verarbeitet. Als Emittiermaterialien werden vorzugsweise phosphoreszierende Komplexe verwendet. Damit zeichnen sich OLEDs, die aus diesen Materialien

gefertigt werden, durch eine hohe interne Quanteneffizienz in Verbindung mit relativ niedrigen Produktionskosten durch die nasschemische Verarbeitung aus.

3 Photophysikalische Grundlagen

Im vorhergehenden Kapitel wurde auf das Funktionsprinzip und die Kenngrößen von OLEDs eingegangen und die Exzitonenbildung sowie das Triplett-Harvesting näher erläutert. Es wurde gezeigt, dass Triplett-Emitter für OLED-Anwendungen vorteilhafter sind als gängige fluoreszierende organische Emitter. Im Folgenden werden photophysikalische Grundlagen von Übergangsmetallkomplexen näher vorgestellt und hier besonderes Augenmerk auf die radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse des tiefsten angeregten Zustands gelegt. Ausführliche Darstellungen hierzu findet man in [40, 76, 127–129]. An diesen Veröffentlichungen orientieren sich die folgenden grundlegenden Ausführungen.

3.1 Grenzorbitale und Übergangstypen

Übergangsmetallkomplexe, hier im Besonderen einkernige Chelatverbindungen, setzen sich aus einem Metallatom als Zentralion und einem oder mehreren organischen Liganden zusammen. In einem einfachen HOMO-LUMO-Modell lassen sich in vereinfachender Weise die für die Emissionseigenschaften eines Komplexes relevanten Grenzorbitale und die daraus resultierenden Zustände durch ein besetztes π - und ein unbesetztes π^* -Orbital des/der Liganden sowie ein besetztes d- und ein unbesetztes d*-Orbital des Zentralions beschreiben. Der elektronische Grundzustand (**GZ**) ist in diesem Modell durch die Elektronenkonfiguration $\pi^2 d^2$ gegeben. Durch den Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand in ein d*- oder π^* -Orbital entsteht ein angeregter Zustand. In diesem Modell sind vier unterschiedliche Zustände möglich: **LC-** ($\pi\pi^*$), **MC-** (dd^*), **MLCT-** ($d\pi^*$) und **LMCT-**Zustände (πd^*) (siehe Abb. 3.1).

Durch die Besetzung des π^* -Orbitals mit einem Elektron aus einem π -Orbital entsteht ein sogenannter ligandenzentrierter Zustand (**LC-** oder $\pi\pi^*$ -Zustand). Kommt es während des Übergangs zu einer Verschiebung von Ladungsdichte auf einem Liganden, spricht man auch von einem ILCT⁷-Übergang [130–132]. Der Übergang kann auch zwi-

⁷Intra-Ligand Charge-Transfer

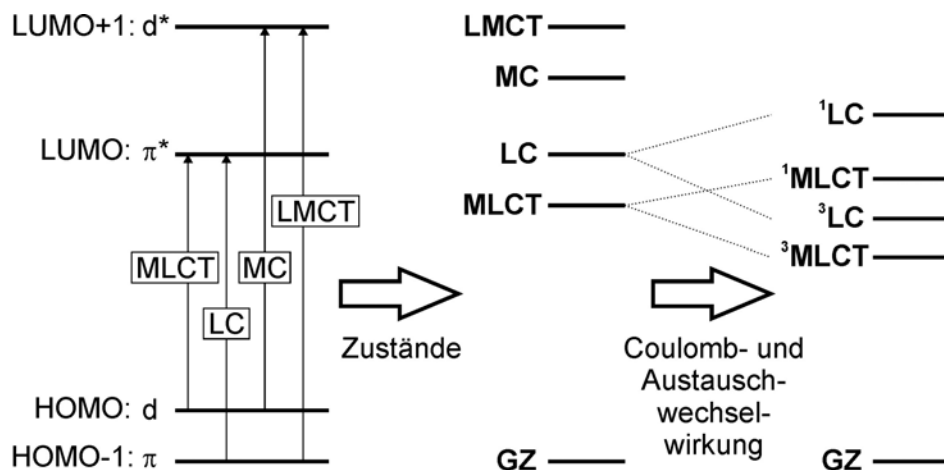


Abbildung 3.1: Grenzorbitale und daraus resultierende Übergänge und elektronische Zustände im HOMO-LUMO-Bild. In diesem vereinfachten Modell werden hier lediglich ein besetztes π - und ein unbesetztes π^* -Orbital sowie ein besetztes d - und ein unbesetztes d^* -Orbital berücksichtigt. Die energetische Abfolge der Orbitale und demzufolge der Zustände ist frei gewählt und gibt ein mögliches Beispiel wieder. Bezieht man Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in das einfache HOMO-LUMO-Modell mit ein, so bewirkt die Austauschwechselwirkung eine energetische Aufspaltung der im HOMO-LUMO-Modell entarteten Singulett- und Triplett-Zustände. Spin-Bahn-Kopplung führt zur Aufhebung der Entartung der Triplett-Unterzustände.

schen π - und π^* -Orbitalen verschiedener Liganden stattfinden. Dieser Fall wird dann als LLCT⁸-Übergang [132, 133] bezeichnet.

MC-Zustände entstehen durch den Übergang eines Elektrons aus einem d - in ein d^* -Orbital am Zentralmetall eines Komplexes. Diese Zustände werden auch Ligandenfeldzustände genannt. Die d - und d^* -Orbitale sind für das freie Übergangsmetallatom energetisch entartet. Bei einem Übergangsmetallkomplex erfahren die d -Orbitale des Metalls durch das elektrostatische Feld der Liganden, das sogenannte Ligandenfeld, eine unterschiedliche energetische Verschiebung und damit bei niedriger Symmetrie eine Aufhebung der Entartung der d -Orbitale (siehe Kap. 3.3). Die energetische Aufspaltung der d -Orbitale wird dabei durch die Ligandenfeldstärke und die Koordinationsgeometrie bestimmt. [134–136] Angeregte **MC**-Zustände zeichnen sich oftmals durch hohe nicht-strahlende Ratenkonstanten aus und können somit die Emission eines Komplexes sehr effektiv unterdrücken (siehe Kap. 3.4.1).

⁸Ligand-to-Ligand Charge-Transfer

Als **MLCT** oder **LMCT** werden Zustände bezeichnet, bei denen beim elektronischen Übergang Ladungsdichte vom Metall zum Liganden ($d \rightarrow \pi^*$) bzw. vom Liganden zum Metall ($\pi \rightarrow d^*$) verschoben wird. **LMCT**-Zustände liegen bei den in dieser Arbeit untersuchten Ir(III)- und Pt(II)-Komplexen bei relativ hohen Energien und werden deshalb nicht weiter betrachtet. Ganz entscheidend für die Emissionseigenschaften sind jedoch **MLCT**-Zustände. Durch die Beteiligung von d-Orbitalen am emittierenden Zustand werden die photophysikalischen Eigenschaften durch die Spin-Bahn-Kopplung maßgeblich beeinflusst (siehe Kap. 3.2).

In dem oben beschriebenen HOMO-LUMO-Modell sind Elektron-Elektron-Wechselwirkungen nicht berücksichtigt. Durch die möglichen Spinkonfigurationen (siehe Kap. 2.3) kann jeder Zustand als Singulett oder Triplett auftreten. Bezieht man die Austauschwechselwirkung mit in die Betrachtung ein, so führt dies zu einer Aufhebung der Entartung der Singulett- und Triplett-Zustände. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung beträgt zweimal das Austauschintegral K : [40, 137]

$$\Delta E_{S,T} = 2 \cdot K = 2 \cdot \text{const} \cdot \left\langle \Psi(r_1)\Psi^*(r_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi(r_2)\Psi^*(r_1) \right\rangle \quad (3.1)$$

Ψ und Ψ^* sind die Wellenfunktionen von HOMO bzw. LUMO, r_1 und r_2 stehen für die Elektronenkoordinaten und r_{12} gibt den Abstand zwischen den Elektronen wieder. Das Austauschintegral liefert in erster Näherung einen umso größeren Betrag, je mehr die Wellenfunktionen Ψ und Ψ^* überlappen und je kleiner der Abstand der beiden wechselwirkenden Elektronen ist. Relativ große Singulett-Triplett-Aufspaltungen findet man deshalb für **LC**-Zustände von kleinen organischen Molekülen, wie beispielsweise Benzol mit $\Delta E_{1\pi\pi^*,3\pi\pi^*} \approx 18000 \text{ cm}^{-1}$ [129]. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung nimmt jedoch mit zunehmender Konjugationslänge ab, somit fallen die Werte für Naphthalin ($\Delta E_{1\pi\pi^*,3\pi\pi^*} \approx 12300 \text{ cm}^{-1}$) und Anthracen ($\Delta E_{1\pi\pi^*,3\pi\pi^*} \approx 10500 \text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu Benzol kleiner aus [40]. Bei Charge-Transfer-Zuständen sind die HOMOs und LUMOs am Molekül räumlich unterschiedlich lokalisiert. Der Überlapp der Wellenfunktionen und damit die Singulett-Triplett-Aufspaltung wird umso kleiner, je höher der Charge-Transfer-Charakter des zugehörigen Zustands ist. [33, 76] Die Werte von $\Delta E_{S,T}$ fallen für **MLCT**-Zustände von Übergangsmetallkomplexen im Vergleich zu **LC**-Zuständen der oben aufgeführten organischen Moleküle entsprechend kleiner aus und liegen bei wenigen 10^3 cm^{-1} . [76, 89]

Lässt man weiterhin die Spin-Bahn-Kopplung in das Modell einfließen, so führt dies unter anderem zu einer energetischen Aufspaltung der Triplett-Unterzustände (**I**, **II** und **III**), der sogenannten Nullfeldaufspaltung (siehe Kap. 3.2). Einflüsse von Spin-Spin-Wechselwirkungen können für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten

Übergangsmetallkomplexe vernachlässigt werden, da der entsprechende Beitrag zur Nullfeldaufspaltung im Bereich von 10^{-1} cm^{-1} liegt (vgl. [40, 129, 138–140]). Die durch Spin-Bahn-Kopplung induzierte energetische Aufspaltung der Triplett-Unterstufen bewegt sich im Bereich von weniger als 1 cm^{-1} bis über 200 cm^{-1} . [33, 76, 89, 128]. Die Nullfeldaufspaltung hängt dabei unter anderem stark von der Kernladungszahl des Zentralmetallions ab und wird durch eine unterschiedlich starke Kopplung der Triplett-Unterstufen zu energetisch höher liegenden $^1,^3\text{MLCT}$ -Zuständen hervorgerufen (siehe Kap. 3.2). Das oben diskutierte Modell mit lediglich vier Orbitalen reicht zur Beschreibung der Spin-Bahn-Kopplungspfade realistischer Systeme allerdings nicht aus und muss entsprechend erweitert werden.

3.2 Spin-Bahn-Kopplung und Nullfeldaufspaltung

Die energetisch am tiefsten liegenden angeregten Zustände von OLED-relevanten Übergangsmetallkomplexen sind in der Regel ^3LC - oder $^3\text{MLCT}$ -Zustände, also Triplets (siehe Kap. 3.1). Der elektronische Übergang aus diesen Zuständen in den elektronischen Grundzustand S_0 ist im Allgemeinen verboten. Dieses Übergangsverbot zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen kann jedoch bei Übergangsmetallkomplexen durch die vom Zentralmetallion induzierte Spin-Bahn-Kopplung abgeschwächt werden. Dadurch wird ein radiativer Kanal zwischen dem angeregten Triplett T_1 und dem Grundzustand S_0 geöffnet und Triplett-Emission ermöglicht. Außerdem erhöht sich die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen höher angeregten Singulets und (gegebenenfalls über Zwischenzustände) dem emittierenden Triplett T_1 , so dass effizientes Intersystem-Crossing stattfinden kann. Eine hohe Intersystem-Crossing-Rate ist Voraussetzung für das Konzept des Triplett-Harvesting (siehe Kap. 2.3).

Die Aufhebung oder Abschwächung des Übergangsverbots zwischen dem emittierenden Triplett T_1 und dem Singulett-Grundzustand wird durch eine durch Spin-Bahn-Kopplung vermittelte Zumischung von Singulett-Charakter zum T_1 -Zustand hervorgerufen. Der Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung lässt sich für einkernige metallorganische Übergangsmetallkomplexe näherungsweise wie folgt ausdrücken: [127, 129]

$$\mathbf{H}_{SO} \approx \sum_i \xi_M(r_i) \cdot \mathbf{l}_i(M) \cdot \mathbf{s}_i \quad (3.2)$$

\mathbf{s} repräsentiert den Spinoperator, \mathbf{l} den Operator des Bahndrehimpulses. Es wird über alle Elektronen i summiert. $\xi(r)$ ist der für jedes Atom individuelle Spin-Bahn-Kopplungsfaktor. Im allgemeinen Fall liefern alle ξ der Molekülatome einen Beitrag. Da sich

ξ jedoch proportional zur vierten Potenz der Kernladungszahl Z verhält, dominiert der Anteil des schweren, meistens aus der dritten Übergangsmetallperiode stammenden Zentralmetallions M (beispielsweise Iridium oder Platin) gegenüber den übrigen leichteren Molekül-Atomen der Liganden. Deshalb wird in Gl. 3.2 näherungsweise lediglich der Kopplungsfaktor ξ_M des Metalls berücksichtigt.

Im Folgenden werden die wesentlichen Kopplungs-Mechanismen und -pfade erläutert. Ausführliche Darstellungen zur Spin-Bahn-Kopplung und Kopplungspfaden bei Übergangsmetallkomplexen findet man in [76, 127, 128, 141].

Direkte Spin-Bahn-Kopplung

Eine effektive Spin-Bahn-Kopplung zwischen zwei Zuständen ist nur möglich, wenn das entsprechende Matrixelement einem Einzentrenintegral entspricht. Die beide Zustände müssen demzufolge aus Orbitalen resultieren, die am selben Atom lokalisiert sind. Zudem muss dieses Atom eine möglichst große Spin-Bahn-Kopplungskonstante aufweisen. [76, 127, 128] Diese Bedingungen werden erfüllt, wenn bei einem Übergangsmetallkomplex die zu koppelnden Zustände aus d-Orbitalen des Zentralmetallions resultieren. Dies ist nur für **MLCT**-Zustände der Fall. Des Weiteren dürfen keine Symmetriestriktionen bezüglich der Kopplung der beiden Zustände durch den Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung vorliegen. [76, 128] Außerdem können Orbitale nicht mit sich selbst gekoppelt werden. Das heißt im konkreten Fall, dass $^3\text{MLCT}$ - und $^1\text{MLCT}$ -Zustände, die aus demselben Molekülorbital hervorgehen, nicht koppeln können. Weiterhin muss die Auswahlregel $\Delta M_S = 0, \pm 1$ bezüglich der magnetischen Quantenzahl M_S erfüllt sein. [127, 128]

$$T_1(i) = \alpha \cdot {}^3\text{MLCT}_1(i) + \beta \cdot {}^3\text{MLCT}_2(j) + \gamma \cdot {}^1\text{MLCT}_1 + \delta \cdot {}^1\text{MLCT}_2 + \varepsilon \cdot {}^1\text{MLCT}_3 + \eta \cdot {}^1\text{LC} + \dots$$

Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Zumischung zu Unterzustand i des $^3\text{MLCT}_1$ -Zustands durch direkte Spin-Bahn-Kopplung. Die Indizes an den **MLCT**-Zuständen drücken aus, dass diese Zustände aus unterschiedlichen d-Orbitalen (d_1 , d_2 , d_3) resultieren. j steht für einen bestimmten Triplett-Unterzustand. Der resultierende Triplett-Unterzustand wird als $T_1(i)$ bezeichnet. α , β , γ , ... sind die Mischungskoeffizienten. Darstellung übernommen aus [128].

Abb. 3.2 zeigt in schematischer Form die Kopplungsmöglichkeiten zwischen den energetisch niedrigsten angeregten Zuständen, die aus d-Orbitalen des Zentrallmetallions und einem π^* -Orbital des Liganden hervorgehen. Zwischen dem Unterzustand i des $^3\text{MLCT}_1$ -Zustands ist eine direkte Spin-Bahn-Kopplung mit **MLCT**-Zuständen (Singulett- und Triplett-Unterzuständen), die aus anderen d-Orbitalen resultieren, möglich. Kopplungen zwischen **LC**- und **MLCT**-Zuständen bzw. **LC**-Zuständen untereinander sind nicht effizient, da diese Zustände an unterschiedlichen Atomzentren lokalisiert sind (Mehrzentrenintegrale liefern keinen Beitrag zur Spin-Bahn-Kopplung) bzw. die Orbitale, aus denen die **LC**-Zustände resultieren, das Zentralmetallion nicht einschließen. [128]

Die Energien der Triplett-Unterzustände **I**, **II** und **III** des Triplett **T**₁ können störungstheoretisch betrachtet wie folgt ausgedrückt werden: [76, 127–129]

$$E(i) = E_{T_1} + \sum_{n,j} \frac{|\langle T_n(j) | \mathbf{H}_{SO} | T_1(i) \rangle|^2}{E_{T_1} - E_{T_n}} + \sum_m \frac{|\langle S_m | \mathbf{H}_{SO} | T_1(i) \rangle|^2}{E_{T_1} - E_{S_m}} \quad (3.3)$$

E_{T_1} steht für die Energie des ungestörten Triplett. $T_n(j)$ und S_m stellen die ungestörten Wellenfunktionen der zumischenden Zustände mit den Energien E_{T_n} und E_{S_m} dar. Die Matrixelemente fallen für die drei Triplett-Unterzustände unterschiedlich aus. Dementsprechend erfahren sie eine unterschiedlich starke energetische Stabilisierung. Die Entartung der Triplett-Unterzustände wird damit aufgehoben, die energetische Aufspaltung wird als Nullfeldaufspaltung bezeichnet. Neben den Energien lässt sich auch ein störungstheoretischer Ausdruck für die individuellen radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände angeben: [76, 128, 129]

$$k^r(i) = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \cdot \left| \sum_m \frac{\langle S_m | \mathbf{H}_{SO} | T_1(i) \rangle}{E_{T_1} - E_{S_m}} \cdot \langle S_0 | \mathbf{er} | S_m \rangle \right|^2 \quad (3.4)$$

$\bar{\nu}$ bezeichnet die Energie des Übergangs in den Grundzustand, \mathbf{er} den elektrischen Dipoloperator. Der Übergang aus einem Triplett-Unterzustand in den Singulett-Grundzustand gewinnt durch die Beimischung von höher liegenden Singulett-Zuständen an Erlaubtheit. Eine Zumischung von Triplett-Zuständen liefert zur radiativen Rate – im Gegensatz zur energetischen Stabilisierung der Triplett-Unterzustände (vgl. Gl. 3.3) – keinen Beitrag, da $\langle S_0 | \mathbf{er} | T_n \rangle = 0$.

Indirekte Spin-Bahn-Kopplung

In Verbindung mit der Darstellung der direkten Spin-Bahn-Kopplung wurde bereits erläutert, dass **LC**-Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung nicht direkt mit höher liegenden Zuständen effektiv koppeln können. In diesem Fall kann der emittierende Triplett

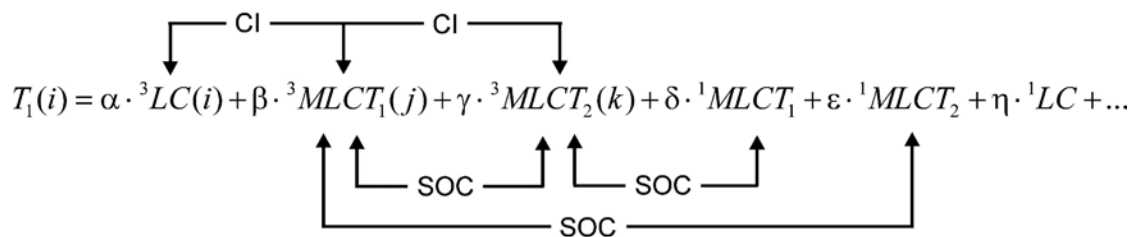


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Zumischung zu Unterzustand i des ${}^3\text{LC}$ -Zustands durch indirekte Spin-Bahn-Kopplung. Es gilt die gleiche Nomenklatur wie in Abb. 3.2. Darstellung übernommen aus [128].

Singulett-Charakter über einen mehrstufigen Mechanismus unter Einbeziehung von Konfigurationswechselwirkungen (CI) erhalten. [76, 127, 128, 142] CI kann Zustände gleicher Multiplizität koppeln. Der tiefste ${}^3\text{LC}$ -Zustand wechselwirkt demnach mit ${}^3\text{MLCT}$ -Zuständen, die durch direkte Spin-Bahn-Kopplung mit höher liegenden Zuständen Singulett-Charakter zur Verfügung stellen (siehe Abb. 3.3). Durch die indirekte Spin-Bahn-Kopplung kann auch über mehrere Stufen hinweg eine Kopplung stattfinden. Die Angabe eines Ausdrucks für die Energien der Triplett-Unterzustände und der zugehörigen radiativen Ratenkonstanten gestaltet sich entsprechend kompliziert, da die Gln. 3.3 und 3.4 um die möglichen Kopplungskombinationen erweitert werden müssten. Qualitativ ist es deshalb sehr plausibel, dass der mehrstufige Mechanismus weniger effektiv ist als die direkte Spin-Bahn-Kopplung. Dadurch fallen die Nullfeldaufspaltung und die radiativen Raten der durch indirekte Spin-Bahn-Kopplung beeinflussten T_1 -Zustände kleiner aus. [127]

MLCT-Charakter

Der experimentell bestimmbare Wert für die Nullfeldaufspaltung eines Komplexes stellt einen Indikator für den MLCT-Charakter des emittierenden Triplett-Zustands dar. [33, 76, 89, 128, 143, 144] Ist die Aufspaltung klein ($< 1 \text{ cm}^{-1}$), kann der T_1 -Zustand in der Regel als ligandenzentriert charakterisiert werden. Bei Nullfeldaufspaltungen von mehr als etwa 40 cm^{-1} spricht man von Zuständen mit weitestgehend MLCT-Charakter. Die Bezeichnungen **LC**, **MLCT**, usw. verlieren damit in realen Systemen auch ihre ursprüngliche Bedeutung, da durch die Mischungen der Zustände durch Spin-Bahn-Kopplung und Konfigurationswechselwirkungen ein Zustand aus einer Vielzahl von Orbitalen hervorgeht.

3.3 Ligandenfeldaufspaltung

In der Betrachtung im vorhergehenden Kapitel wurde auf die Spin-Bahn-Kopplung und im Besonderen auf die verschiedenen Kopplungsmechanismen, die die Größe der Matrixelemente bestimmen, eingegangen. Die störungstheoretischen Ausdrücke für die Energien und die Ratenkonstanten der resultierenden Zustände zeigen, dass die Mischung der wechselwirkenden Zustände außer von den Spin-Bahn-Kopplungspfaden auch vom energetischen Abstand der Zustände zueinander abhängt (siehe Gln. 3.3 und 3.4). Gleiches gilt für die Kopplung durch Konfigurationswechselwirkungen. Je kleiner der energetische Unterschied der mischenden Zustände ausfällt, desto größer ist der Betrag des jeweiligen Mischungskoeffizienten. [128]

Es wurde bereits dargestellt, dass die Spin-Bahn-Kopplung bei Übergangsmetallkomplexen nur unter Beteiligung der d-Orbitale des Zentralmetallions effektiv sein kann. Die energetische Aufspaltung dieser Orbitale wird durch die Ligandenfeldtheorie beschrieben und hängt vor allem von der Geometrie des Komplexes, von der Zahl der an das Zentralmetallion koordinierenden Liganden sowie von der jeweiligen Ligandenfeldstärke ab. [128, 134, 136, 145]

Abb. 3.4 zeigt die Aufspaltungsmuster der d-Orbitale des Zentralmetallions für eine oktaedrische (O_h), eine gestörte oktaedrische, eine quadratisch-planare (D_{4h}) und eine gestörte quadratisch-planare Komplexgeometrie. Zusätzlich ist ein π^* -Orbital als LUMO dargestellt. Weitere π -Orbitale werden nicht berücksichtigt. Daher sind alle in diesem Modell betrachteten Zustände **MLCT**-Zustände mit einem d-Orbital des Zentralmetallions als HOMO. Der energetische Unterschied zwischen den aus dem π^* - und den d-Orbitalen resultierenden **MLCT**-Zuständen ist in erster sehr grober Näherung mit der energetischen Aufspaltung der d-Orbitale identisch. Deshalb wird im Folgenden lediglich auf die Aufspaltung der d-Orbitale eingegangen. Liegt eine oktaedrische Symmetrie vor, so spalten die fünf im freien Metallatom isoenergetischen d-Orbitale in zwei entartete Gruppen auf. Die dreifach entarteten niederenergetischen Orbitale, bestehend aus den d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen, werden aus Symmetriegründen als t_{2g} -Orbitale bezeichnet, die beiden höherenergetischen $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} - als e_g -Orbitale. Wird die Symmetrie des oktaedrischen Komplexes gestört, beispielsweise durch unterschiedliche Liganden (heteroleptischer Komplex) oder durch Verzerrungen aufgrund von sterischen Behinderungen durch die Liganden oder durch Umgebungseinflüsse (Lösungsmittel, Matrix), so führt dies zu einer Aufhebung der Entartung der t_{2g} - und e_g -Orbitale. Da damit die symmetriebezogenen Bezeichnungen ihre Gültigkeit verlieren, werden die d-Orbitale zur einfacheren Darstellung nummeriert. Im Falle einer

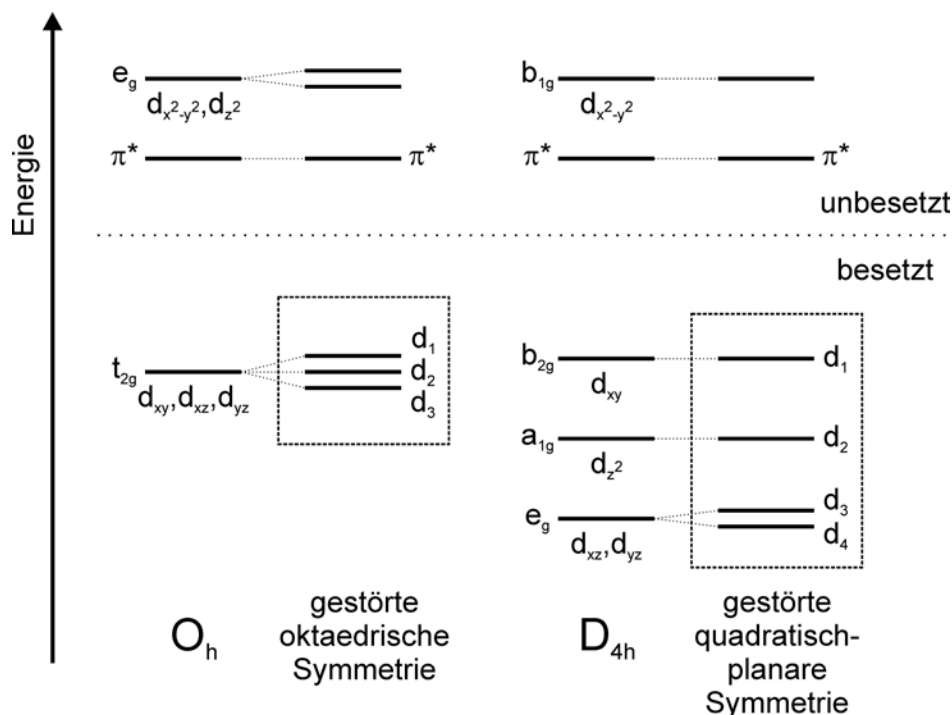


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der energetischen Aufspaltung der d-Orbitale eines Metallions im Ligandenfeld. Auf der linken Seite (a) ist das Aufspaltungsmuster in oktaedrischer und gestörter oktaedrischer Komplexsymmetrie, auf der rechten Seite (b) in quadratisch-planarer und gestörter quadratisch-planarer Geometrie wiedergegeben. Das zusätzlich dargestellte π^* -Orbital repräsentiert das LUMO. Darstellung übernommen aus [128].

d^6 -Konfiguration, wie bei Ir(III)-Komplexen, sind die t_{2g} - bzw. d_1 -, d_2 -, d_3 -Orbitale voll besetzt. Die im elektronischen Grundzustand unbesetzten d-Orbitale sollten, um eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute zu erreichen, bei möglichst hohen Energien liegen, da die Bevölkung dieser Orbitale zu effektiven strahlungslosen Desaktivierungsprozessen führen kann (siehe Kap. 3.4.1). Die energetische Aufspaltung der besetzten d-Orbitale fällt im Vergleich zur t_{2g} - e_g -Aufspaltung in der Regel relativ klein aus. Die Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale beträgt beispielsweise für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nur einige hundert Wellenzahlen [146–148], der energetische Abstand zwischen dem höchsten besetzten und den niedrigsten unbesetzten d-Orbital liegt hingegen oftmals deutlich höher als 20000 cm^{-1} (vgl. [42]).

Bei quadratisch-planaren bzw. (quasi-)quadratisch-planaren Komplexen findet man geometriebedingt ein völlig anderes Aufspaltungsmuster der d-Orbitale als bei (quasi-)oktaedrischen Komplexen vor (siehe Abb. 3.4, rechte Seite). Die energetische Abfolge der d-Orbitale hängt stark von den Bindungseigenschaften und der Ligandenfeldstärke

der Liganden ab. [134, 145] In Abb. 3.4 ist deshalb nur ein mögliches Aufspaltungsmuster gezeigt. In diesem Fall sind die energetisch tiefstliegenden e_g -Orbitale im ungestörten Fall entartet, bei Abweichungen von der D_{4h} -Symmetrie wird diese Entartung aufgehoben. (Quasi-)Quadratisch-planare Komplexe wie Pt(II)- oder Pd(II)-Verbindungen weisen eine d^8 -Konfiguration auf. Demzufolge sind vier d-Orbitale besetzt, eines unbesetzt.

Wesentlich im Zusammenhang mit der Spin-Bahn-Kopplung ist die Aussage, dass die energetische Aufspaltung der besetzten d-Orbitale, auch in ungestörter Geometrie, für quadratisch-planare Komplexe deutlich größer ausfällt als für oktaedrisch koordinierte Komplexe. Beispielsweise beträgt der energetische Unterschied zwischen den beiden höchsten besetzten d-Orbitalen bei $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ etwa 4000 cm^{-1} [149] im Vergleich zu wenigen hundert Wellenzahlen bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (siehe oben). Entsprechend fallen die Energienenner (siehe Gln. 3.3 und 3.4) bei (quasi)-quadratisch-planaren Komplexen größer aus als bei (quasi)-oktaedrischen Komplexen. Demzufolge ist der Einfluss durch Spin-Bahn-Kopplung in oktaedrischer Komplexgeometrie in der Regel größer. In der Tat stellt man beim Vergleich einer Serie von Übergangsmetallkomplexen fest, dass sich die Nullfeldaufspaltung bei den oktaedrisch koordinierten Komplexen bis über 200 cm^{-1} bewegt, während quadratisch-planare Komplexe lediglich Werte bis etwa 40 cm^{-1} zeigen. [128]

3.4 Nicht-Radiative Prozesse

Die photophysikalischen Anforderungen an einen OLED-Emitter sind neben den hohen radiativen Übergangsraten aus dem emittierenden Triplett in den Singulett-Grundzustand eine möglichst niedrige nicht-radiative Desaktivierung. Ist dies der Fall, so resultieren nach Gl. 2.2 eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute und eine kurze Emissionslebensdauer. Im Folgenden werden die für diese Arbeit wesentlichen nicht-radiativen Prozesse eingeführt.

3.4.1 Emissionslöschung über thermisch besetzte Ligandenfeldzustände

Das Lumineszenzverhalten von Übergangsmetallkomplexen wird bei ausreichend tiefen Temperaturen durch den emittierenden Triplett bestimmt und kann mit Hilfe der individuellen Eigenschaften der Triplett-Unterstufen beschrieben werden. Mit zunehmender Temperatur lässt sich bei einigen Verbindungen ein starker Anstieg der nicht-

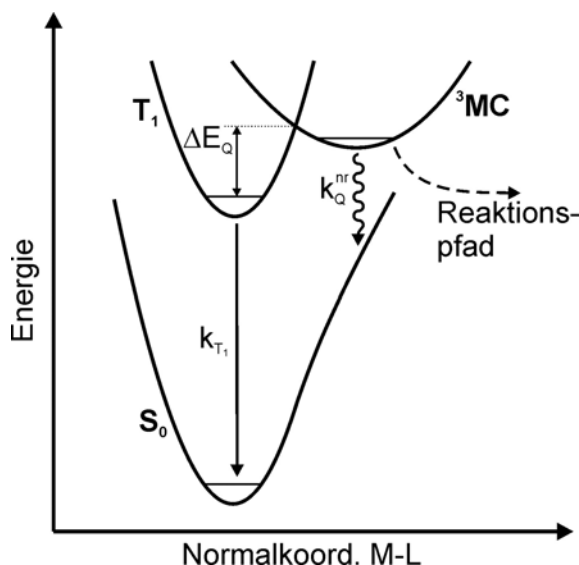


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des thermisch aktivierten Lösprozesses über einen Ligandenfeldzustand (3MC). Die Abszisse gibt den Abstand zwischen Metallzentrum und Ligand wieder. Die Energiebarriere ΔE_Q wird bei ausreichend thermischer Energie überwunden und der Zustand 3MC gemäß der Boltzmann-Statistik besetzt. Neben der strahlungslosen Desaktivierung des Ligandenfeldzustands 3MC in den elektronischen Grundzustand sind auch Reaktionspfade ausgehend vom 3MC -Zustand möglich. [150–153]

radiativen Rate beobachten. Dies kann zur vollständigen Unterdrückung der Emission führen. Grund für dieses Phänomen ist oftmals die thermische Besetzung von Ligandenfeldzuständen (dd^* - oder MC -Zustände), die eine hohe nicht-strahlende Desaktivierungsrate aufweisen. [42, 150–160]

Die Population von d^* -Orbitalen, die einen stark antibindenden Charakter besitzen, bewirkt Bindungsaufweitungen, die dazu führen, dass der Abstand zwischen Metallzentrum und Ligand vergrößert wird. Die Geometrie des dd^* -Zustands ist folglich im Vergleich zum Grundzustand erheblich verzerrt. [161–164] Die durch die Bindungsaufweitung reduzierten Kraftkonstanten drücken sich in den Potentialkurven durch eine schwächere Krümmung sowie durch eine Verschiebung der Gleichgewichtslagen des tiefsten 3MC -Zustands im Vergleich zum elektronischen Grund- bzw. angeregten T_1 -Zustand aus (siehe Abb. 3.5). Außerdem führt der größere Abstand zwischen Metall und Ligand im angeregten Zustand zu einer niedrigeren Ligandenfeldstärke als im elektronischen Grundzustand. Durch die Verzerrung wird das Aufspaltungsmuster der d -Orbitale modifiziert. Die Energiebarriere, die überwunden werden muss um einen

Ligandenfeldzustand aus dem emittierenden Triplett-Zustand zu besetzen, wird als Aktivierungsenergie ΔE_Q bezeichnet.

Die Desaktivierung über einen Ligandenfeldzustand verläuft mit Ratenkonstanten von $k_Q \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$. [42, 156, 158, 165–168] Diese hohen Übergangsraten werden in der Literatur oft mit sich schneidenden Potentialflächen der am Übergang beteiligten Zustände begründet. [152, 157, 158, 169] Außerdem wird in diesem Zusammenhang die Bildung eines Übergangszustands durch einen Bindungsbruch einer Metall-Ligand-Bindung diskutiert. [42, 151, 170] Dieser Prozess kann reversibel sein. Darüber hinaus kann es zur vollständigen Dissoziation eines Liganden oder zu Substitutionen kommen. Die Desaktivierung über den Ligandenfeldzustand wäre dann ein irreversibler Prozess. [151, 169, 171]

Die strahlungslose Desaktivierung über Ligandenfeldzustände stellt einen limitierenden Faktor bezüglich OLED-Anwendungen vor allem bei blau emittierenden Komplexen dar. Ein Konzept, um die Aktivierungsenergie des Löschprozesses zu erhöhen, besteht darin, die ^3MC -Zustände zu destabilisieren. Dies kann durch Liganden mit höheren Ligandenfeldstärken, wie beispielsweise Carbenen, geschehen. [172–174] Die durch die höhere Ligandenfeldstärke hervorgerufene größere energetische Aufspaltung der Metall-d-Orbitale birgt jedoch die Gefahr einer Änderung des Übergangstyps, da nicht nur die unbesetzten d^* -Orbitale energetisch angehoben sondern auch die besetzten d-Orbitale stabilisiert werden können. Ein Beispiel hierfür ist die Änderung vom favorisierten MLCT-Typ von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ hin zum für OLED-Anwendungen unvorteilhaft langlebigeren LC-Typ bei $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CO})(\text{Cl})$ durch die Substitution eines ppy-Liganden durch $(\text{CO})(\text{Cl})$ -Gruppen mit höheren Ligandenfeldstärken. [175]

Eine weitere Möglichkeit um die Ligandenfeldstärke zu erhöhen, besteht in der Beeinflussung der Metall-Ligand-Bindungslängen. Bei Pt(II)-Komplexen mit dreizähligen Liganden beispielsweise wird über kürzere Pt-C-Bindungen und einer damit verbundenen Destabilisierung der ^3MC -Zustände gegenüber entsprechenden Komplexen mit zweizähligen Liganden berichtet. [163, 176–178] Die Verwendung von Liganden mit mehr als zwei Koordinationsstellen erhöht zudem die Rigidität eines Komplexes. Dadurch wird die Verzerrung der Geometrie im ^3MC -Zustand gegenüber der Grundzustandsgeometrie abgeschwächt. [163, 179–181] Diese Erhöhung der Rigidität kann auch von außen durch die den Komplex umgebende Matrix bewirkt werden. [166, 182–184]

Abschließend sei noch angemerkt, dass die Desaktivierung über Ligandenfeldzustände durch die Verwendung von Zentrallmetallen mit vollständig besetzten d-Orbitalen, wie beispielsweise Cu(I), umgangen werden kann. [185, 186]

3.4.2 Vibrationslöschung

Bei dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Desaktivierungsmechanismus ist neben dem Ausgangs- und Endzustand ein dritter Zustand beteiligt, der eine große nicht-radiative Rate aufweist. Die strahlungslose Relaxation des angeregten Zustands in den Grundzustand kann auch direkt stattfinden. Dieser Mechanismus wird als Vibrationslöschung bezeichnet. Eine allgemeine theoretische Herleitung für diesen Prozess findet man in [188–191]. Der strahlungslose Übergang zwischen dem angeregten Triplett und dem Singulett-Grundzustand wird durch eine vibronische Kopplung der beiden Zustände durch geeignete Moden k und durch Spin-Bahn-Kopplung bewirkt. Die vibronische Kopplung bewirkt eine Änderung im Überlapp der Wellenfunktionen des Grund- und angeregten Zustands. Durch die Beimischung von Singulett-Charakter in den angeregten Triplett-Zustand durch Spin-Bahn-Kopplung wird außerdem das Spinverbot des strahlungslosen Übergangs teilweise aufgehoben. [187] Der nicht-radiative Übergang erfolgt vom Schwingungsgrundzustand des angeregten Triplets bzw. der Triplett-Unterszustände in einen energetisch gleich liegenden angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustands. Die Anregungsenergie wird dabei in die Akzeptor-

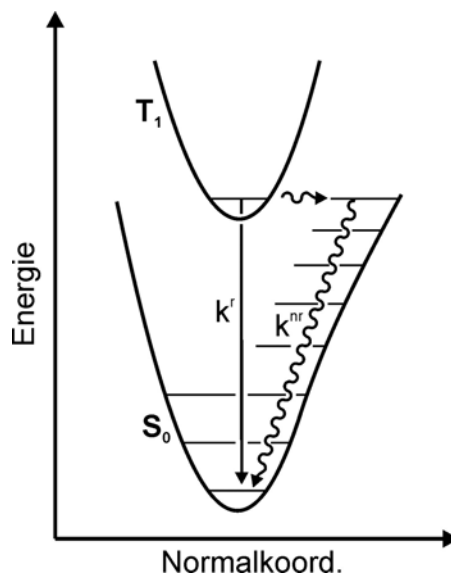


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Vibrationslöschung. Der angeregte Zustand koppelt durch geeignete Moden an den Grundzustand. Die Anregungsenergie wird vom Schwingungsgrundzustand des emittierenden Triplett auf energetisch gleich liegende Akzeptormoden des elektronischen Grundzustands übertragen. Daraufhin erfolgt durch interne Konversion eine Relaxation in den Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands. [187]

moden des elektronischen Grundzustands überführt. [187] Unter Annahme einer schwachen elektronisch-vibronischen Kopplung ($E_0 \gg S_m \bar{\nu}_m$) und im Tieftemperatur-Limit ($\bar{\nu}_m \gg k_B T$) kann ein Ausdruck für die nicht-radiative Rate der Vibrationslöschung, das sogenannte Energielückengesetz, wie folgt angegeben werden: [187, 192–194]

$$\ln(k^{nr}) = \ln(\beta) - \frac{1}{2} \ln(\bar{\nu}_m E_0) - S_m - \frac{\gamma E_0}{\bar{\nu}_m} + \left(\frac{\gamma + 1}{\bar{\nu}_m} \right)^2 \frac{(\Delta \bar{\nu}_{1/2})^2}{16 \ln 2} \quad (3.5)$$

mit

$$\gamma = \ln \left(\frac{E_0}{S_m \bar{\nu}_m} \right) - 1 \quad (3.6)$$

Der erste Term drückt die elektronisch-vibronische Kopplung zwischen den beiden am Übergang beteiligten elektronischen Zuständen aus. β setzt sich aus einem Produkt von Spin-Bahn-Kopplungsintegralen \mathbf{H}_{SO} und Termen, die die vibronische Kopplung zwischen Grund- und angeregtem Zustand durch die induzierende Mode k beschreiben:

$$\beta \propto \mathbf{H}_{SO} \cdot C^2 \omega_k \sqrt{\pi/2} \quad (3.7)$$

mit

$$C = \frac{\hbar}{\sqrt{M_k}} \left\langle \Psi_{S_0} \left| i \frac{\partial}{\partial Q_k} \right| \Psi_{T_1} \right\rangle, \quad (3.8)$$

zusammen. [187] Q_k ist die Normalkoordinate, ω_k die Kreisfrequenz und M_k die reduzierte Masse einer mittleren induzierenden Vibrationsmode k . β ist für die drei Unterezustände des angeregten Triplets individuell, analog zu den radiativen Übergangsprozessen (siehe Kap. 3.4). Dementsprechend können sich die nicht-radiativen Raten der drei Triplett-Unterezustände deutlich unterscheiden (siehe Kap. 4, 5). Die übrigen Terme in Gl. 3.5 sind bestimmt durch den Überlapp der Schwingungswellenfunktionen von Grund- und angeregtem Zustand. E_0 symbolisiert die Energie des elektronischen 0-0-Übergangs, $\bar{\nu}_m$ die Energie der Akzeptormode des elektronischen Grundzustands und S_m den Huang-Rhys-Parameter, der die Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Potentialkurven der Schwingungszustände von Grund- und angeregtem Zustand ausdrückt (siehe Kap. 3.5.1). Niederfrequente intramolekulare Schwingungen und Lösungsmittelleffekte werden in Gl. 3.5 durch die Halbwertsbreite der Emissionsbande $\bar{\nu}_{1/2}$ berücksichtigt.

Üblicherweise wird der einfache lineare Zusammenhang zwischen $\ln(k^{nr})$ und der Übergangsenergie E_0 als Energielückengesetz bezeichnet. Diese Beziehung ergibt sich aus einer Vereinfachung von Gl. 3.5 unter der Voraussetzung, dass bei einer Serie von zu untersuchenden Komplexen die Desaktivierung des angeregten Zustands über dieselbe Akzeptormode verläuft und die elektronisch-vibronische Kopplung, die Huang-Rhys-Parameter sowie die Lösungsmittelwechselwirkungen nahezu identisch sind. [187] Die

Gültigkeit dieses vereinfachten Energielückengesetzes konnte an einer Reihe von Rh-, Ru-, Re-, und Os-Komplexen experimentell nachgewiesen werden. [171, 193, 195–198]

Aus Gl. 3.5 wird ersichtlich, dass die nicht-radiative Rate der Vibrationslöschung umso größer ausfällt, je kleiner die Übergangsenergie E_0 zwischen Grund- und angeregtem Zustand ist. Deshalb zeigt sich bei rot emittierenden Komplexen oft eine stärker ausgeprägte Vibrationslöschung als bei grün oder blau emittierenden Komplexen. Des Weiteren wirkt sich die gegenüber dem Grundzustand verzerrte Geometrie im angeregten Zustand auf den Huang-Rhys-Parameter aus (siehe Kap. 3.5.1). Mit zunehmendem Werten von S_m steigt die Rate der Vibrationslöschung an. Will man diese Rate hingegen niedrig halten, so kann über starre Molekülstrukturen eine Verzerrung zwischen Grund- und angeregtem Zustand vermindert werden. Beispiele hierfür sind Pt(II)-Komplexe mit drei- [176–178, 180] oder vierzähligen Liganden (siehe Kap. 6 und [179]).

3.4.3 Bimolekulare Löschprozesse

Die Desaktivierung über Ligandenfeldzustände und durch Vibrationslöschung wird durch intrinsische Eigenschaften der jeweiligen Emitter bestimmt. Darüber hinaus existieren Desaktivierungsmechanismen, die durch eine Wechselwirkung zwischen Molekülen hervorgerufen werden. Es werden im Folgenden die für die vorliegende Arbeit relevanten Mechanismen vorgestellt.

Bei genügend hohen Emitterkonzentrationen kann eine Wechselwirkung direkt zwischen den emittierenden Komplexen auftreten. Befinden sich zwei benachbarte Komplexe im angeregten Zustand, so ist durch Triplett-Triplett-Annihilation die strahlungslose Löschung der Anregung eines Moleküls möglich. [44–47] Die Anregungsenergie eines Komplexes geht dabei unter Relaxation in den elektronischen Grundzustand auf den anderen beteiligten Komplex über. Der Akzeptor wird folglich in einen höher energetischen Zustand angeregt. Durch schnelles Intersystem-Crossing und interne Konversion relaxiert dieser Komplex zurück in den tiefsten angeregten Triplett.

Ein weiterer konzentrationsbedingter strahlungsloser Prozess kann beispielsweise bei (quasi-)quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexen in Lösung auftreten. Durch eine Wechselwirkung in axialer Richtung zwischen einem Komplex im angeregten Zustand und einem im Grundzustand kann es zu einer Excimerenbildung in Kombination mit einer reduzierten Photolumineszenz-Quantenausbeute kommen. [199–201]

Außerdem können durch Verunreinigungen und Energietransfer strahlungslose Desaktivierungskanäle geöffnet werden. Ein Beispiel für effiziente Emissionslöschung bei

phosphoreszierenden Emitttern ist die strahlungslose Relaxation unter Beteiligung von Sauerstoff. Molekularer Sauerstoff verfügt über einen Triplett-Grundzustand. Bei genügend kleinem Abstand zwischen dem angeregten Komplex und dem Sauerstoffmolekül wird die Anregungsenergie sehr effektiv zum Sauerstoff transferiert, der dabei eine Anregung zu Singulett-Sauerstoff erfährt. [15, 40, 202, 203]

3.5 Schwingungssatelliten

Ein elektronischer Übergang wird üblicherweise von einer Serie von Schwingungssatelliten mit unterschiedlichen Energien begleitet. Diese Satelliten können völlig verschiedene physikalische Mechanismen als Hintergrund haben. In Verbindung mit spin- und dipolerlaubten rein elektronischen Übergängen treten häufig sogenannte Franck-Condon-Moden auf. Außerdem können an elektronische 0-0-Übergänge, die verboten oder weitgehend verboten sind, Herzberg-Teller-Moden koppeln und so Übergangserlaubtheit durch die entsprechenden Schwingungssatelliten generieren. Dieser Mechanismus wird auch als vibronische Kopplung bezeichnet.

Die rein elektronischen Übergänge und die Schwingungssatelliten werden im Allgemeinen von Phononseitenbanden flankiert, die durch den Lösungsmittel- bzw. Matrixeinfluss während des elektronischen Übergangs hervorgerufen werden. Es ist gelegentlich möglich, beispielsweise in Emission beim Übergang vom niedrigsten angeregten Triplett T_1 in den elektronischen Grundzustand S_0 , die elektronische und vibronische Struktur bei tiefen Temperaturen spektroskopisch aufzulösen. Bei genügend hohen Temperaturen dominieren jedoch meist die Phononseitenbanden und führen so zu einer thermischen Verbreiterung der Banden.

3.5.1 Franck-Condon-Aktivität

Schwingungssatelliten, die auf Franck-Condon-Aktivität zurückzuführen sind, können nur auftreten, wenn der zugehörige rein elektronische Übergang sowohl Spin- als auch Dipolerlaubtheit besitzt. Ist dies der Fall, so kann die im Allgemeinen von den Kern- und Elektronenkoordinaten Q bzw. r abhängige Wellenfunktion eines Zustands gemäß der adiabatischen Born-Oppenheimer-Näherung durch einen Produktansatz aus einem rein elektronischem Teil $\psi(r_i, Q^0)$ und einem vibronischem Teil $\chi(Q_j)$ ausgedrückt werden. [204]

$$\Psi(r_i, Q_j) = \psi(r_i, Q^0)\chi(Q_j) \quad (3.9)$$

(r_i : Elektronenkoordinaten, Q_j : Kernkoordinaten). Dieser Separationsansatz ist möglich, da bei einem elektronischen Übergang die Relaxation der Elektronen aufgrund der geringeren Massen um Größenordnungen schneller verläuft als die der Kerne. Für die Elektronenwellenfunktion $\psi(r_i, Q^0)$ wird deshalb eine feste Kernkonfiguration Q^0 angenommen. [40, 204] Die Intensität I eines Übergangs zwischen zwei Schwingungsniveaus der Zustände **a** und **b** ist proportional zum Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments und lässt sich mit Hilfe des Produktansatzes aus Gl. 3.9 gemäß

$$I_{a,b} \propto |\langle \Psi_a | \boldsymbol{\mu} | \Psi_b \rangle|^2 = |\langle \psi_a | \boldsymbol{\mu} | \psi_b \rangle|^2 \cdot |\langle \chi_a | \chi_b \rangle|^2 \quad (3.10)$$

ausdrücken. [135, 204, 205] $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$ symbolisiert den elektronischen Dipoloperator. Dieser wirkt auf den elektronischen Teil der Gesamtwellenfunktion Ψ . Der erste Faktor auf der rechten Seite in Gl. 3.10 gibt die Gesamtintensität des Übergangs zwischen den beiden Zuständen an und hängt im Wesentlichen davon ab, inwieweit der Übergang sowohl spin-, dipol- als auch symmetrieerlaubt ist. Der zweite Faktor wird als Franck-Condon-Faktor bezeichnet. Er ergibt sich aus dem Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der beteiligten Schwingungswellenfunktionen und bestimmt die Intensität des entsprechenden Schwingungssatelliten relativ zum rein elektronischen Übergang. Legt man den Schwingungswellenfunktionen χ_a und χ_b ein harmonisches Potential mit identischen Kraftkonstanten zugrunde und geht zu genügend kleinen Temperaturen, so dass lediglich der Schwingungsgrundzustand maßgeblich besetzt ist, so lässt sich die Intensitätsverteilung der Franck-Condon-Moden eines elektronischen Übergangs durch eine Poisson-Verteilung beschreiben: [205]

$$|\langle \chi_a(n' = 0) | \chi_b(n) \rangle|^2 \propto \frac{\exp(-S) S^n}{n!} \quad (3.11)$$

Dabei steht n bzw. n' für die Quantenzahl der entsprechenden Schwingung. S stellt den sogenannten Huang-Rhys-Parameter dar. Dieser drückt gemäß

$$S \propto (\Delta Q)^2 = (Q_a^0 - Q_b^0)^2 \quad (3.12)$$

die Verschiebung der Gleichgewichtslagen Q_a^0 und Q_b^0 zwischen den beiden beteiligten elektronischen Zuständen **a** und **b** aus. [205] Die Gesamtheit der Übergänge in die verschiedenen Anregungszustände einer Schwingung wird als Schwingungsprogression bezeichnet. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier aufeinander folgender Progressionsglieder kann der Huang-Rhys-Parameter durch

$$\frac{I_n}{I_{n-1}} = \frac{S}{n} \quad (3.13)$$

experimentell bestimmt werden. Über den Huang-Rhys-Parameter lassen sich gemäß Gl. 3.12 Rückschlüsse auf geometrische Unterschiede zwischen den Zuständen **a** und **b** ziehen. Sind die Gleichgewichtslagen der beiden Zustände identisch, so besitzt der elektronische 0-0-Übergang die gesamte Intensität, Schwingungssatelliten treten nicht auf. Mit einer zunehmenden Verschiebung der Potentialkurven der Zustände **a** und **b** entlang der Koordinate Q ändern sich die Intensitätsverhältnisse zugunsten der Schwingungssatelliten, die bei entsprechend großem S den Übergang dominieren können.

3.5.2 Herzberg-Teller-Kopplung

Im vorhergehenden Unterkapitel wurde unter anderem dargestellt, dass Franck-Condon-Moden nur auftreten können, wenn der zugehörige elektronische 0-0-Übergang genügend erlaubt ist. Oft lassen sich aber auch in Verbindung mit (nahezu) verbotenen rein elektronischen Übergängen teilweise sehr intensive Schwingungssatelliten, die sich nicht mit Franck-Condon-Aktivität erklären lassen, beobachten (vgl. [89, 206–208]). Für das Auftreten dieser Moden ist ein weiterer Mechanismus verantwortlich, der als Herzberg-Teller-Kopplung bezeichnet wird. [204, 209–211] Im Rahmen des Herzberg-Teller-Formalismus ist der Produktansatz in Gl. 3.9 nicht mehr gültig, die Elektronen- und Kernbewegungen können nicht mehr separat betrachtet werden. Für eine störungstheoretische Beschreibung wird der Hamilton-Operator

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_{SO} \quad (3.14)$$

(\mathbf{H}_0 : elektronischer Hamilton-Operator, \mathbf{H}_{SO} : Hamilton-Operator der Spin-Bahn-Kopplung) in eine Taylor-Reihe um die Gleichgewichtslagen Q^0 nach den Normalkoordinaten der Kerne Q_j entwickelt: [210]

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0^0 + \mathbf{H}_{SO}^0 + \sum_j \left(\frac{\partial \mathbf{H}_0}{\partial Q_j} \right)_{Q^0} Q_j + \sum_j \left(\frac{\partial \mathbf{H}_{SO}}{\partial Q_j} \right)_{Q^0} Q_j + \dots \quad (3.15)$$

Die ersten beiden Terme beschreiben die elektronische Struktur inklusive der Auswirkungen durch Spin-Bahn-Kopplung (siehe Kap. 3.2). Der dritte Term stellt die sogenannte vibronische Kopplung und der letzte Term die spin-vibronische Kopplung dar. Mit Hilfe der beiden letztgenannten Kopplungsmechanismen kann ein Übergangsverbot zwischen einem angeregten Triplett-Zustand und dem Singulett-Grundzustand durch geeignete Schwingungsmoden gelockert werden. Dadurch gewinnt ausschließlich die Mode, durch die die Übergangserlaubtheit induziert wird, an Intensität während der elektronische 0-0-Übergang verboten bleibt. Herzberg-Teller-Moden bilden keine Progressionen, an sie können jedoch Franck-Condon-Moden oder Phononen koppeln. [76, 89]

Auf die beiden Kopplungsmechanismen der spin-vibronischen sowie der vibronischen Kopplung soll nun kurz eingegangen werden.

Bei der spin-vibronischen Kopplung wird durch eine geeignete Schwingung eine Änderung der Spin-Bahn-Kopplung induziert. Die Spin-Bahn-Kopplung ist bei Übergangsmetallkomplexen jedoch nur unter Beteiligung von d-Orbitalen des Zentralmetallions effektiv (siehe Kap. 3.2). Deshalb wird die spin-vibronische Kopplung vor allem über Metall-Ligand-Schwingungen, die eine Änderung der Elektronendichte der d-Orbitale des Metalls und damit eine Änderung der Spin-Bahn-Kopplung bewirken, vermittelt. [89] Die spin-vibronische Kopplung ermöglicht eine Mischung von Wellenfunktionen von Zuständen unterschiedlicher Multiplizität, d.h. ein Unterzustand des emittierenden Triplets mit weitgehend Triplet-Charakter kann direkt mit energetisch höher liegenden Singulett-Zuständen koppeln.

Durch die vibronische Kopplung hingegen können nur Zustände gleicher Multiplizität gemischt werden, beispielsweise Triplet-Zustände untereinander. Das Übergangsverbot lässt sich durch diese Kopplung allein oftmals nicht abschwächen. Es sei denn, der zumischende Triplet besitzt bereits Singulett-Charakter durch statische Spin-Bahn-Kopplung aus energetisch höher liegenden Zuständen, deren Übergänge in den Singulett-Grundzustand entsprechende Erlaubtheit besitzen (siehe Kap. 3.2). Der zweistufige Mechanismus über die vibronische Kopplung in Verbindung mit der Spin-Bahn-Kopplung greift damit auch für Schwingungen, an denen das Zentralmetallion nicht beteiligt ist, also auch für im Vergleich zu Metall-Ligand-Schwingungen höher energetischen Intra-Ligand-Schwingungen. [89, 206]

3.6 Spin-Gitter-Relaxation

Als Spin-Gitter-Relaxation (slr) werden phononeninduzierte strahlungslose Prozesse zwischen zwei elektronischen Zuständen **a** und **b** bezeichnet. Durch eine Kopplung der beiden Zustände durch Phononen der umgebenden Matrix wird ein Übergang in Verbindung mit einem Spinumklapp zwischen **a** und **b** hervorgerufen. Aus der Literatur sind drei verschiedene Mechanismen der Spin-Gitter-Relaxation bekannt, der direkte Prozess, der Orbach- und der Raman-Prozess. [212–223]

Direkter Prozess

Als direkten Prozess der Spin-Gitter-Relaxation bezeichnet man den Ein-Phonon-Prozess, bei dem beim Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen ein Phonon ab-

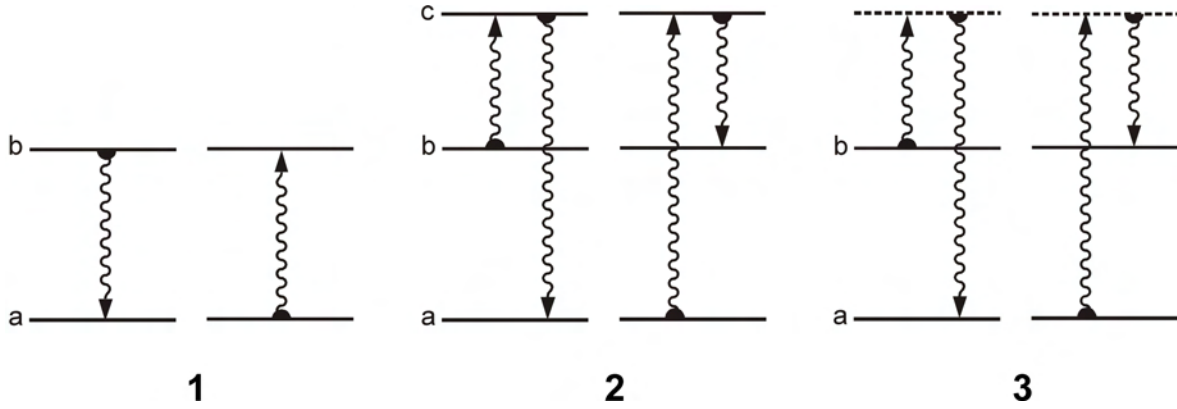


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Spin-Gitter-Relaxationsprozesse. **1:** Der direkte Prozess der Spin-Gitter-Relaxation zwischen zwei Zuständen *a* und *b* erfolgt durch resonante Emission bzw. Absorption eines Phonons. **2:** Der Orbach-Prozess zwischen den Zuständen *a* und *b* ist ein Zwei-Phononen-Prozess und erfolgt über einen realen Zwischenzustand *c*. **3:** Der Raman-Prozess erfolgt im Gegensatz zum Orbach-Prozess über einen virtuellen Zwischenzustand.

sorbiert bzw. emittiert wird. Dieser Übergang erfolgt resonant, und die Phononenergie ist dementsprechend gleich dem Energieabstand ΔE_{ba} der beiden beteiligten Zustände. Die Ratenkonstante k_{slr}^{direkt} des direkten Prozesses der Spin-Gitter-Relaxationsrate kann wie folgt angegeben werden: [214–216, 220–223]

$$k_{slr}^{direkt} = C_{ba} \coth \left(\frac{\Delta E_{ba}}{2k_B T} \right) \quad (3.16)$$

mit

$$C_{ba} = \frac{3}{2\pi\hbar^4\rho v^5} |\langle b|V|a \rangle|^2 (\Delta E_{ba})^3 \quad (3.17)$$

V bezeichnet den Störoperator, k_B die Boltzmann-Konstante. v gibt die Schallgeschwindigkeit in der Matrix und ρ die Dichte des Matrixmaterials an. Bei Temperaturen von $T \rightarrow 0$ K wird die Gesamtrate der Spin-Gitter-Relaxation ausschließlich durch den direkten Prozess bestimmt, da die Raten der im Folgenden beschriebenen Orbach- und Raman-Prozesse gegen Null gehen.

Orbach-Prozess

Der Orbach-Prozess stellt im Gegensatz zum direkten Prozess einen Zwei-Phononen-Mechanismus dar. Durch die Absorption eines Phonons wird ein höher liegender Zwischenzustand besetzt. Unter Emission eines Phonons erfolgt die Relaxation vom Zwischenzustand in den Endzustand. Der Orbach-Prozess kann wie der direkte Prozess

energetisch abwärts und aufwärts erfolgen. [217, 218, 221–223] Der Ausdruck für die Ratenkonstante des Orbach-Prozesses lautet näherungsweise: [221, 222, 224]

$$k_{slr}^{Orbach} = \frac{C_{ca}C_{cb} \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{cb}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{\Delta E_{ca}}{k_B T}\right) \right)}{C_{ca} \exp\left(\frac{\Delta E_{ca}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{cb}}{k_B T}\right) - 1 \right) + C_{cb} \exp\left(\frac{\Delta E_{cb}}{k_B T}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta E_{ca}}{k_B T}\right) - 1 \right)} \quad (3.18)$$

Alle Größen wurden bereits in Zusammenhang mit Gl. 3.16 definiert. Der in Gl. 3.18 gegebene Ausdruck beschreibt die Übergangsrate bei einem beliebigen energetischen Aufspaltungsmuster der drei am Orbach-Prozess beteiligten Zustände. Die ursprünglich von Orbach et al. angegebene Ratenkonstante enthielt im Gegensatz zu Gl. 3.18 zwei Annahmen. Zum einen wurde von einer Quasientartung der Zustände **a** und **b** ausgegangen ($\Delta E_{ca} \approx \Delta E_{cb} = \Delta E$), zum anderen lediglich genügend tiefe Temperaturen berücksichtigt ($\Delta E \gg k_B T$). Unter diesen Voraussetzungen vereinfacht sich Gl. 3.18 zu: [214–216, 225, 226]

$$k_{slr}^{Orbach} \approx const \cdot \Delta E^3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3.19)$$

Raman-Prozess

Der Raman-Prozess funktioniert ebenfalls wie der Orbach-Prozess über eine Beteiligung von zwei Phononen, jedoch verläuft die Relaxation nicht über ein reales sondern ein virtuelles Zwischenniveau. Der Vorgang kann auch als Phononenstreuung gedeutet werden. Die Ratenkonstante des Raman-Prozesses wird durch folgenden Ausdruck beschrieben: [214, 219, 221]

$$k_{slr}^{Raman} = R \cdot T^n \quad (3.20)$$

R stellt eine individuelle Proportionalitätskonstante dar. In der Literatur sind verschiedene Arten der Temperaturabhängigkeit der Ratenkonstante des Raman-Prozesses beschrieben. Für n werden Werte von 5, 7 und 9 genannt. [213, 215, 217, 219, 227] Es hat sich gezeigt, dass Gl. 3.20 mit $n = 5$ den Raman-Prozess für die im Rahmen dieser Arbeit relevanten Übergangsmetallkomplexe am besten beschreibt. [221, 222, 227–229]

3.7 Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer

Im Rahmen dieser Arbeit werden Übergangsmetallkomplexe untersucht, deren Emissionseigenschaften durch die Eigenschaften des angeregten Triplett bzw. der drei (üblicherweise nicht entarteten) Triplett-Untersubzustände und gegebenenfalls durch weitere energetisch höher liegende Zustände bestimmt sind. Jeder der an der Desaktivierung eines

angeregten Moleküls beteiligten Zustände zeigt im Allgemeinen eine individuelle Desaktivierungsrate k_i , die sich für einen beliebigen Zustand \mathbf{i} gemäß

$$k_i = k_i^r + k_i^{nr} \quad (3.21)$$

aus der Summe der radiativen (k_i^r) und nicht-radiativen Raten (k_i^{nr}) zusammensetzt. Das zeitliche Verhalten der Desaktivierung eines Ensembles von identischen Molekülen ergibt sich aus der Summe der Desaktivierungsraten k_i , jeweils gewichtet mit den entsprechenden individuellen Besetzungszahlen n_i . Die Zerfallsdynamik für ein System mit p emittierenden Zuständen lässt sich wie folgt schreiben: [230, 231]

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^p n_i = - \sum_{i=1}^p k_i n_i \quad (3.22)$$

N bezeichnet die Gesamtpopulation des Systems zur Zeit t . Liegt ein durch entsprechend schnelle Spin-Gitter-Relaxationsprozesse thermalisiertes System vor, so verhalten sich die individuellen Besetzungszahlen der beteiligten angeregten Zustände gemäß einer Boltzmann-Verteilung. Für die Besetzungszahl eines beliebigen Zustands \mathbf{i} gilt dann:

$$n_i = \frac{\exp\left(\frac{-\Delta E_{i,a}}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^p \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,a}}{k_B T}\right)} N \quad (3.23)$$

$\Delta E_{i,a}$ gibt den energetischen Abstand des i -ten Zustands zum energetisch am tiefsten liegenden angeregten Zustand \mathbf{i}_0 an. k_B ist die Boltzmann-Konstante. Setzt man diesen Ausdruck in Gl. 3.22 ein, so ergibt sich:

$$\frac{dN}{dt} = - \frac{\sum_{i=1}^p k_i \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,i_0}}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^p \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,i_0}}{k_B T}\right)} N = -k_{therm} N \quad (3.24)$$

Die Differentialgleichung 3.24 beschreibt ein monoexponentielles Abklingen eines thermalisierten p -Niveau-Systems mit einer Ratenkonstante $k_{therm} = 1/\tau_{therm}$. τ_{therm} bezeichnet die experimentell zugängliche Emissionslebensdauer einer Substanz. Unter der Annahme von konstanten temperaturunabhängigen Ratenkonstanten k_i und energetischen Aufspaltungen E_{i,i_0} ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Desaktivierungsrate eines angeregten Zustands zu: (vgl. [140, 230–233])

$$k_{therm}(T) = \frac{1}{\tau_{therm}(T)} = \frac{\sum_{i=1}^p k_i \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,i_0}}{k_B T}\right)}{\sum_{i=1}^p \exp\left(\frac{-\Delta E_{i,i_0}}{k_B T}\right)} \quad (3.25)$$

Im Allgemeinen sind die Ratenkonstanten der an der Emission beteiligten Zustände nicht direkt durch eine Messung bestimmbar. Der energetisch am tiefsten liegende angeregte Zustand bildet hier eine Ausnahme, die entsprechende Lebensdauer kann unter Umständen bei genügend tiefen Temperaturen direkt ermittelt werden, da für $T \rightarrow 0$ K nur dieser Zustand besetzt ist und emittiert. Für die energetisch höher liegenden Zustände ist dies nicht möglich. Um aus diesen Zuständen eine Emission zu erhalten, muss die thermische Energie groß genug sein, so dass die höher liegenden Zustände ausreichend besetzt werden. Die experimentell messbare Lebensdauer setzt sich dann aber aus den Boltzmann-gewichteten Abklingraten aller emittierender Zustände zusammen. Bestimmt man den Temperaturgang der Emissionslebensdauer in einem ausreichend großem Temperaturbereich, so lassen sich durch Anpassung von Gl. 3.25 an die Messdaten die individuellen Lebensdauern sowie, falls nicht z.B. aus hochaufgelösten Spektren bekannt, die energetischen Aufspaltungen der beteiligten angeregten Zustände ableiten. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die für die Klassifizierung des Übergangstyps eines Komplexes relevanten Parameter der Nullfeldaufspaltung indirekt zu bestimmen. Des Weiteren können neben den Unterzuständen des emittierenden Triplett auch energetisch höher liegende quenchende \mathbf{dd}^* -Zustände lokalisiert und anhand der ermittelten Ratenkonstanten bewertet werden (siehe Kap. 5).

3.8 Shpol'skii-Matrixisolutions-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde unter anderem die elektronischen und vibronischen Strukturen an Übergangsmetallkomplexen untersucht. Für den detaillierten Einblick in diese Strukturen sind Methoden mit einer Auflösung der Größenordnung von 1 cm^{-1} nötig. Verwendet man eine amorphe Matrix, so ist das Resultat meist ein breites unstrukturiertes Spektrum. Eine Technik zur Linienverschmälerung in der Spektroskopie beruht auf der Nutzung des Shpol'skii-Effekts. [234, 235] Diese Methode basiert darauf, dass die zu untersuchenden Moleküle isoliert in eine kristalline Umgebung eingebaut werden, d.h. die Konzentration der zu untersuchenden Moleküle in der Probe ist entsprechend niedrig ($c < 10^{-4} \text{ mol/l}$) [236]. Als Matrix finden hier vor allem n-Alkane Verwendung. n-Alkane bilden in fester Phase polykristalline bzw. kristalline Strukturen aus. Außerdem zeigt sich bei n-Alkanen keine Absorption im sichtbaren und nahen UV-Bereich, da ihre niederenergetischsten Übergänge (σ - σ^* -Übergänge) bei Energien größer als 65000 cm^{-1} liegen. [237] Deshalb können n-Alkane als optisch inerte Matrizen benutzt werden. Wird ein Farbstoff in einem n-Alkan in Lösung gebracht und abgekühlt, so substituieren – in günstigen Fällen – die Gastmoleküle ein oder meh-

rere Wirtsmoleküle auf ihren Gitterplätzen. [238–240] Im Mischkristall befinden sich alle Gastmoleküle in derselben Umgebung und erfahren damit die gleichen Wechselwirkungen mit der Matrix. Die elektronische Struktur der Gastmoleküle ist somit nahezu identisch. Dadurch kann sich die inhomogene Verbreiterung der Emissions- und Absorptionslinien bei tiefen Temperaturen auf wenige Wellenzahlen verringern, und es lassen sich hochaufgelöste Spektren detektieren, die eine direkte Untersuchung der elektronischen Struktur und der Vibrationssatelliten des Komplexes ermöglichen.

Der oben beschriebene Idealfall des vollkommen identischen Einbaus der Gastmoleküle in den Wirtskristall wird in der Realität kaum erfüllt, da die (poly)kristalline Matrix unterschiedliche diskrete Substitutionsmöglichkeiten, sogenannte Einbaulagen, bietet. [208, 241] UV-angeregte Spektren zeigen meist eine Überlagerung von Einzelspektren der verschiedenen diskreten Einbaulagen. Diese Einbaulagen können sich durch energetische Verschiebungen von mehreren hundert Wellenzahlen unterscheiden. [208, 241] Mit Hilfe durchstimmbarer Farbstofflaser kann eine lagenselektive Anregung erfolgen, um einzelne Einbaulagen gezielt zu untersuchen.

In den ursprünglichen Arbeiten wurden organische Moleküle, speziell Aromaten in n-Alkane dotiert und untersucht. [238–240, 242–245] Es hat sich gezeigt, dass die Shpol'skii-Methode auch für quadratisch-planar koordinierte Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe anwendbar ist. [89, 179, 208, 229, 236, 241, 246–248] Außerdem konnten mittlerweile auch für oktaedrisch koordinierte Ir(III)-Komplexe hochaufgelöste Spektren mit Hilfe der Shpol'skii-Technik gemessen werden. Als Matrix wurde hierfür vorzugsweise CH_2Cl_2 [41, 249–252] aber auch beispielsweise n-Hexan [253] verwendet.

4 Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Phenylpyridinyl-Komplexe

In diesem Kapitel werden photophysikalische Eigenschaften von *fac*-Tris[2-(2'-pyridyl)phenyl]iridium(III) (Ir(ppy)_3) und *fac*-Tris[2-(2'-pyridyl)(4'-fluoro-5'-cyanophenyl)]iridium(III) (Ir(F-CN-ppy)_3) untersucht und diskutiert. Die Strukturformeln der beiden Komplexe sind in Abb. 4.1 gezeigt.

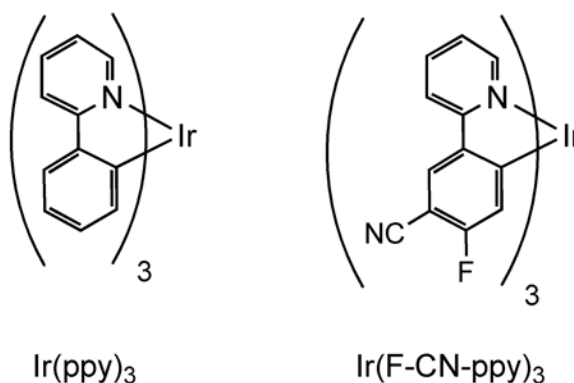


Abbildung 4.1: Strukturformeln

4.1 Photophysikalische Charakterisierung von Ir(ppy)_3

Ir(ppy)_3 zählt zu den bekanntesten und am meisten untersuchten cyclometallierten Übergangsmetallkomplexen. Als phosphoreszierender Emitter in OLEDs wurde Ir(ppy)_3 erstmals von Thompson und Forrest et al. vor über 10 Jahren eingesetzt. [10, 11] Dadurch rückte Ir(ppy)_3 in den Fokus einer Vielzahl experimenteller [42, 43, 45, 46, 50, 76, 88, 254–261] und theoretischer [170, 262–264] Untersuchungen.

Ir(ppy)_3 zeigt eine grüne Emission mit einer Quantenausbeute von fast 100 %. (siehe Kap. 4.1.7 und [42, 258]) Außerdem ist die Emissionslebensdauer bei Raumtemperatur mit etwa 1.5 μs [259] für einen formal verbotenen Triplett-Singulett-Übergang relativ kurz. Die HOMO- und LUMO-Niveaus liegen bei 3.0 eV bzw. 5.6 eV [265] und passen somit gut zu oft verwendeten Elektron- und Lochletermaterialien. Darüber hinaus ist Ir(ppy)_3 bis mindestens 385 °C thermisch stabil und eignet sich deshalb für die Prozessierung in Aufdampfanlagen. [266] Insgesamt macht dies Ir(ppy)_3 zu einem interessanten Emitter-Material für OLED-Anwendungen. [10, 11, 45, 46, 50, 267–271] Kido et al. z.B. berichten über eine OLED mit 29 % externer Quantenausbeute bei einer Lichtausbeute von 133 lm/W bei 100 cd/m². [50]

Trotz der Vielzahl von Untersuchungen an Ir(ppy)_3 ist es bislang nicht gelungen, einen direkten Einblick in die elektronische und vibronische Struktur mittels hochauflösender Spektroskopie zu erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich, zumindest die elektronischen Ursprünge des emittierenden Triplets bzw. der Triplett-Unterkonstruktionen zu identifizieren. Damit sind die Voraussetzungen geschaffen, einen tieferen Einblick in die photophysikalischen Eigenschaften von Ir(ppy)_3 zu erhalten.

4.1.1 Spektroskopische Einführung

Abb. 4.2 zeigt das Absorptions- und Anregungsspektrum sowie Emissionsspektren von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 gemessen bei Raumtemperatur und 77 K. Die verschiedenen Absorptionsbanden werden unterschiedlichen Übergangstypen zugeordnet. Die entsprechende Klassifizierung orientiert sich an Ref. [272]. Die intensiven Banden unterhalb von etwa 300 nm (Maxima: $\lambda = 244$ nm und $\lambda = 283$ nm mit $\varepsilon = 5.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) werden spinerlaubten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen des cyclometallierenden ppy-Liganden zugeordnet, also Übergängen zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und ligandenzentrierten ^1LC -Zuständen. Ein Vergleich mit den Absorptionsbanden des freien Liganden [273] stützt diese Zuordnung. Eine weitere Bande, die im Spektrum des freien Liganden nicht zu beobachten ist, zeigt sich bei niedrigerer Energie mit einem Maximum bei etwa 376 nm ($\varepsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Bereich dieser relativ breiten und wenig strukturierten Bande liegen spinerlaubte $d\text{-}\pi^*$ -Übergänge, die $^1\text{MLCT}$ -Zuständen (Metal-to-Ligand Charge-Transfer) zugeordnet werden. Die Absorptionen zwischen 430 nm und 500 nm ergeben sich aus Übergängen unter Beteiligung von $^3\text{MLCT}$ -Zuständen. Die Bezeichnungen ^1LC , $^1\text{MLCT}$ und $^3\text{MLCT}$ dienen in diesem Zusammenhang lediglich als Orientierungshilfe, da es durch Konfigurationswechselwirkung und Spin-

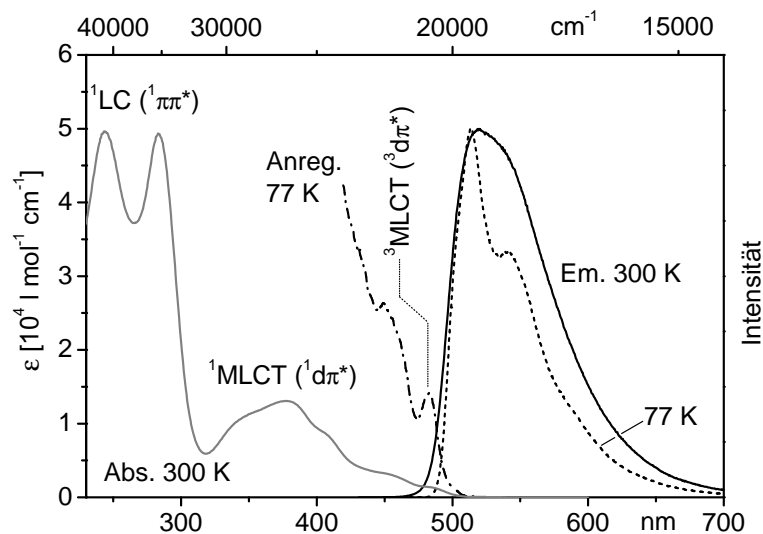


Abbildung 4.2: Absorptions- und Anregungsspektrum sowie Emissionsspektren von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 ($c \approx 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur und 77 K. Emissionsspektren: $\lambda_{exc} = 373 \text{ nm}$, Anregungsspektrum: $\lambda_{det} = 530 \text{ nm}$.

Bahn-Kopplung zu erheblichen Mischungen zwischen den Zuständen kommen kann (vgl. [76, 262–264]).

Das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur ist breit und unstrukturiert und zeigt ein Maximum bei 519 nm. Die Emissionsquantenausbeute von Ir(ppy)_3 in entgaster CH_2Cl_2 -Lösung beträgt $(90 \pm 5) \%$ bei einer Emissionslebensdauer von 1.6 μs . Mit Hilfe dieser Daten kann die radiative Rate mit $5.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ermittelt werden. Das Abkühlen der Probe auf 77 K führt zu einer wenig ausgeprägten Verschmälerung der Emissionsbande mit dem Emissionsmaximum bei 514 nm und einer Schulter bei 541 nm. Das Anregungsspektrum bei 77 K überlappt mit dem Emissionsspektrum im Bereich der Übergänge zwischen dem Singulett-Grundzustand und dem emittierenden $^3\text{MLCT}$ -Zustand. Die Stokes-Verschiebung bei 77 K beträgt etwa 600 cm^{-1} und kann auf niederenergetische Schwingungsmoden und/oder Phononen zurückgeführt werden (siehe Kap. 4.1.5).

4.1.2 Rein elektronische Übergänge: Temperatur- und Magnetfeldabhängigkeit

Die Emission von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 ist bei nicht-selektiver Anregung selbst bei tiefen Temperaturen ($T = 1.5 \text{ K}$) breit und ohne erkennbare Struktur (Abb. 4.3b). Betrachtet man hingegen die Emission unter selektiver Anregung ($\bar{\nu}_{exc} = 19863 \text{ cm}^{-1}$), so lassen

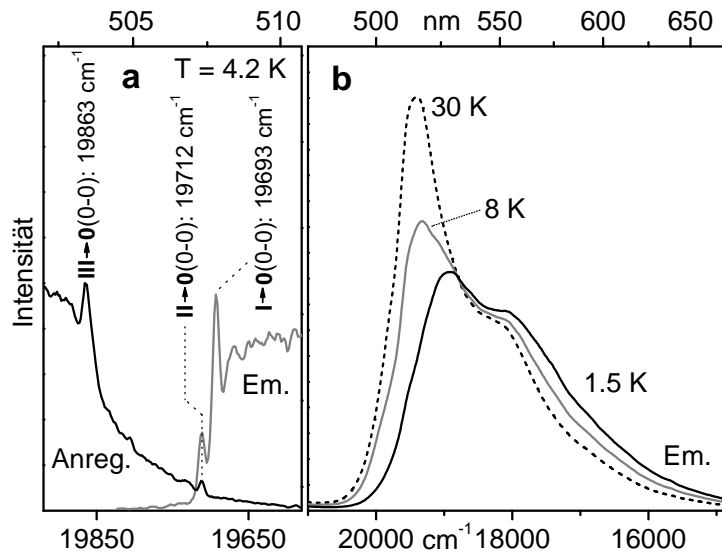


Abbildung 4.3: Emissions- und Anregungsspektren von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l): a) Hochaufgelöste Spektren im Bereich der elektronischen Ursprünge (Anregungsspektrum: $\bar{\nu}_{det} = 19000$ cm⁻¹, Emissionsspektren: $\bar{\nu}_{exc} = 19863$ cm⁻¹). Es lassen sich drei Linien beobachten, die den elektronischen 0-0-Übergängen zwischen den Unterniveaus **I**, **II** und **III** des emittierenden Triplett-Terms **T**₁ und dem Singulett-Grundzustand **S**₀ zugeordnet werden können. b) Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen und geringer Auflösung ($\lambda_{exc} = 375$ nm).

sich zwei schwache aber gut aufgelöste Linien an der hochenergetischen Seite des Emissionsspektrums erkennen (Abb. 4.3a). Das Anregungsspektrum zeigt zwei Linien auf der niederenergetischen Seite. Die kombinierte Analyse der Emissions- und Anregungsspektren führt zur Identifikation von drei scharfen elektronischen Ursprüngen, die den Übergängen zwischen den Unterniveaus **I**, **II** und **III** des emittierenden Triplets **T**₁ und dem elektronischen Grundzustand **S**₀ (**0**) zugeordnet werden. Bei Temperaturen unter 3 K erfolgt die Emission ausschließlich aus dem Unterniveau **I**. Der elektronische 0-0-Übergang **I**→**0** (0-0) liegt bei 19693 cm⁻¹ (siehe Abb. 4.3 und 4.4). Die Lebensdauer des Unterzustands **I** ist relativ lang und beträgt $\tau_I = 116$ μs. Dieser Übergang ist dementsprechend nur schwach erlaubt. Dies erklärt auch, warum der entsprechende Übergang nicht in Anregung detektiert werden kann. Mit zunehmender Temperatur, z.B. bei 4.2 K, tritt im Emissionsspektrum eine weitere Linie bei 19712 cm⁻¹ auf (siehe Abb. 4.4). Diese Linie liegt energetisch 19 cm⁻¹ höher als die entsprechende Linie des Übergangs **I**→**0** (0-0) und wird dem elektronischen 0-0-Übergang zwischen Triplett-Unterzustand **II** und dem elektronischen Grundzustand zugeordnet. Dieser Übergang

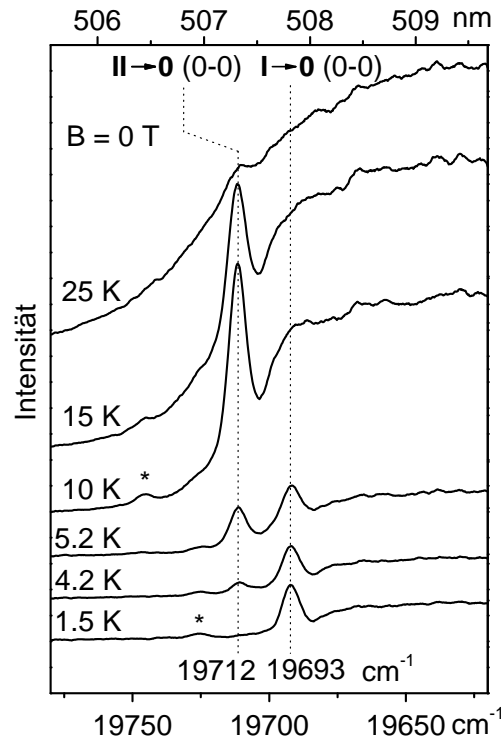


Abbildung 4.4: Emissionsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen und einer magnetischen Flussdichte von $B = 0$ T. Die Anregung erfolgte resonant in den Triplett-Unterzustand **III** ($\bar{\nu}_{exc} = 19863 \text{ cm}^{-1}$). Bei einer Temperaturerhöhung von 1.5 K auf beispielsweise 15 K findet eine Intensitätsumverteilung zwischen den Linien bei 19693 cm^{-1} und 19712 cm^{-1} statt. Die Sterne markieren **I**→**0** (0-0)- und **II**→**0** (0-0)-Übergänge einer anderen, schwach emittierenden Einbaulage.

ist wesentlich stärker erlaubt als der entsprechende Übergang zwischen Unterniveau **I** und dem Grundzustand. Deshalb erscheint die Linie **II**→**0** (0-0) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. bei 4.2 K, obwohl eine thermische Besetzung des Unterzustands **II** mit einer Aktivierungsenergie von 19 cm^{-1} benötigt wird. Darüber hinaus ist die zugehörige Absorption genügend intensiv, um den Übergang **0**→**II** (0-0) in Anregung beobachten zu können (siehe Abb. 4.3). Erwartungsgemäß liegt diese Linie exakt bei der gleichen Energie wie die zugehörige Emissionslinie. Außerdem drückt sich die höhere Erlaubtheit des Übergangs **II**→**0** auch in der wesentlich kürzeren Emissionslebensdauer $\tau_{II} = 6.4 \mu\text{s}$ von Unterniveau **II** aus (siehe Kap. 4.1.3). Dies erklärt auch, warum die Linie **II**→**0** (0-0) das Emissionsspektrum im Bereich der elektronischen Ursprünge bei etwa 10 K dominiert.

Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer stärker werdenden Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Linien. Ab etwa 25 K sind die hochaufgelösten Strukturen verschwunden. Dieses Verhalten ist einer zunehmenden Kopplung der elektronischen Strukturen des Komplexes an niederenergetische Schwingungsmoden, hauptsächlich Schwingungen des Komplexes in der umgebenden Matrix (sog. lokale Phononen), zuzuordnen. Diese Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Linienverbreiterung und damit zum Verschwinden von scharfen Linien bei höheren Temperaturen. (vgl. [76, 274, 275]) Deshalb kann bei Ir(ppy)₃ ein elektronischer Ursprung, dessen thermische Besetzung des zugehörigen energetisch höher liegenden Unterzustands Temperaturen von mehr als etwa 20 K benötigt, nicht direkt in Emission beobachtet werden. Jedoch lässt sich der entsprechende Übergang bei tiefen Temperaturen in Anregung detektieren. Abb. 4.3a zeigt das Anregungsspektrum mit einer Linie bei 19863 cm^{-1} , die dem elektronischen 0-0-Übergang **0**→**III** (0-0) zugeordnet werden kann. Dieser Übergang besitzt eine relativ hohe Erlaubtheit, die sich in der kurzen Emissionslebensdauer $\tau_{III} = 200\text{ ns}$ ausdrückt (siehe Kap. 4.1.3). Weitere 0-0-Übergänge in einem Bereich bis zu 500 cm^{-1} oberhalb von Unterzustand **III** konnten nicht identifiziert werden. Die energetische Aufspaltung zwischen den Unterzuständen **I** und **III** von 170 cm^{-1} stellt somit die gesamte Nullfeldaufspaltung des emittierenden Triplett-Terms **T**₁ dar.

Weitere Informationen über den emittierenden Triplett-Term **T**₁ können durch die Anwendung von (hohen) Magnetfeldern gewonnen werden. Abb. 4.5 zeigt Emissionsspektren im Bereich der elektronischen Ursprünge bei unterschiedlichen magnetischen Flussdichten. Diese Spektren wurden unter selektiver Anregung des Übergangs **0**→**III** (0-0) bei 19863 cm^{-1} aufgezeichnet. Deshalb ist in Abb. 4.5 lediglich der Bereich der beiden niederenergetischen 0-0-Übergänge wiedergegeben. Die Temperatur von $T = 10\text{ K}$ wurde gewählt, um ausreichend thermische Energie für die Besetzung des energetisch höher liegenden Triplett-Unterniveaus **II** (oder **II**_B unter Magnetfeldeinfluss) zur Verfügung zu stellen. Bei $B = 0\text{ T}$ und $T = 10\text{ K}$ dominiert die Emission aus Unterzustand **II**. Mit zunehmender magnetischer Flussdichte **B** können typische Zeeman-Effekte beobachtet werden. [76, 249, 276–282] Durch die magnetfeldinduzierte Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterzustände gewinnt der Übergang **I**_B→**0** an Erlaubtheit und erfährt eine Rotverschiebung (siehe Abb. 4.5). Bei einer magnetischen Flussdichte von beispielsweise $B = 12\text{ T}$ dominiert der Übergang **I**_B→**0** (0-0) im Bereich der elektronischen Ursprünge, der Übergang ist im Vergleich zur Situation ohne äußeres Magnetfeld um 4 cm^{-1} rotverschoben, und die Emissionslebensdauer verkürzt sich von $\tau(B = 0\text{ T}, T = 1.5\text{ K}) = 116\text{ }\mu\text{s}$ auf $\tau(B = 12\text{ T}, T = 1.5\text{ K}) = 31\text{ }\mu\text{s}$. Der Übergang aus Unterzustand **II**_B erscheint etwa 2 cm^{-1} blauverschoben. Der Übergang

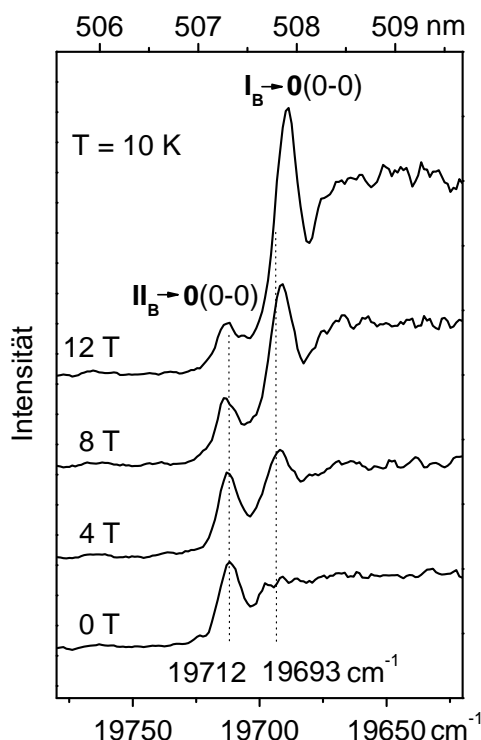


Abbildung 4.5: Emissionsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen magnetischen Flussdichten bei einer Temperatur von $T = 10$ K. Die Probe wurde resonant in den Triplett-Unterszustand **III** ($\bar{\nu}_{exc} = 19863 \text{ cm}^{-1}$) angeregt. Durch das Magnetfeld erfährt der Übergang $\text{I}_B \rightarrow 0(0-0)$ eine Rotverschiebung von 4 cm^{-1} bis $B = 12$ T und gewinnt an Intensität mit zunehmender magnetischer Flussdichte. Der Übergang $\text{II}_B \rightarrow 0(0-0)$ wird um etwa 2 cm^{-1} bis $B = 12$ T blauverschoben.

$\text{III} \rightarrow 0(0-0)$ hingegen zeigt keine detektierbare Verschiebung im Anregungsspektrum (nicht abgebildet) bei $T = 1.5$ K und bei Flussdichten bis zu $B = 12$ T. Keine der drei beobachteten Linien, also die Übergänge $\text{I} \rightarrow 0(0-0)$ und $\text{II} \rightarrow 0(0-0)$ in Emission (siehe Abb. 4.5) und der Übergang $\text{III} \rightarrow 0(0-0)$ im Anregungsspektrum (nicht abgebildet), zeigt ein Aufspalten unter Magnetfeld bei Flussdichten bis zu $B = 12$ T. Das bedeutet, dass die Unterszustände **I**, **II** und **III** nicht entartet sind.

4.1.3 Abklingverhalten der Emission unter lagenselektiver Anregung

In diesem Abschnitt wird die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer untersucht. Dadurch können die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterszustände

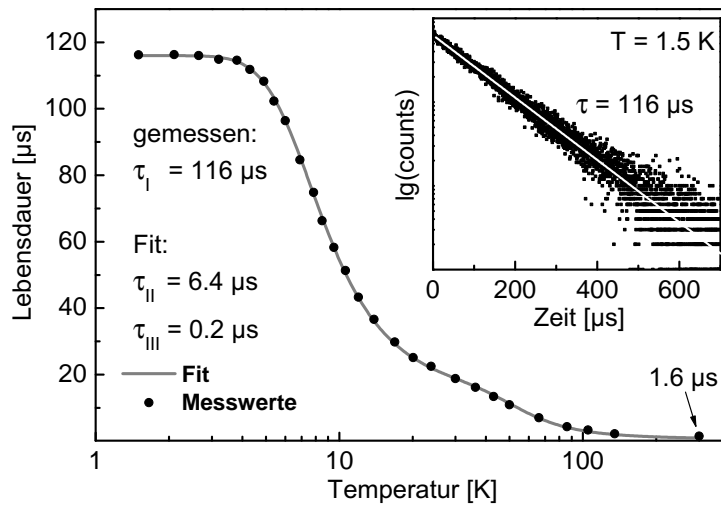


Abbildung 4.6: Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l) unter lagenselektiver Anregung bei 19863 cm⁻¹ (**0**→**III** (0-0)). Die Detektion erfolgte bei 540 nm. Die Lebensdauer bei 300 K wurde in entgaseter CH₂Cl₂-Lösung gemessen. Die Zeitkonstanten der Triplett-Untersätze **II** und **III** von $\tau_{II} = 6.4 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 0.2 \mu\text{s}$ resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an die Messdaten. Die Abbildung rechts oben zeigt die Abklingkurve bei $T = 1.5 \text{ K}$ mit einer Abklingdauer von 116 μs .

ermittelt werden. Bei $T = 1.5 \text{ K}$ ist ausschließlich Unterzustand **I** besetzt. Mit zunehmender Temperatur lässt sich die Besetzung der Zustände gemäß der Boltzmann-Verteilung beschreiben. Eine direkte Messung der Lebensdauern der Unterzustände **II** und **III** ist nicht möglich. Allerdings kann über die experimentell zugängliche Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionslebensdauer $\tau_{therm} = \frac{1}{k_{therm}}$ indirekt auf die entsprechenden Lebensdauern der beteiligten Zustände geschlossen werden. Ein allgemeiner Ausdruck für die thermalisierte Ratenkonstante k_{therm} ist durch Gl. 3.25 gegeben.

Das Abklingverhalten der Emission von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ wurde im Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ gemessen. Die Anregung erfolgte selektiv in den Übergang **0**→**III** (0-0) bei $\bar{\nu}_{exc} = 19863 \text{ cm}^{-1}$. (siehe Abb. 4.6) Die Abklingkurven zeigen ein monoexponentielles Verhalten im gesamten Temperaturbereich. Daraus lässt sich schließen, dass Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zwischen den Triplett-Unterniveaus deutlich kürzer sind als die Emissionslebensdauern, selbst bei tiefen Temperaturen. Das bedeutet, dass sich bereits kurz nach dem Anregungspuls thermisches Gleichgewicht einstellt und sich die Besetzungszahlen der Triplett-Untersätze gemäß der Boltzmann-

Verteilung verhalten. [143, 221] Kürzlich wurde die Zeitkonstante für die Einstellung des thermischen Gleichgewichts bei Raumtemperatur zu 3 ps bestimmt. [88] Die experimentellen Daten können mit Hilfe von Gl. 3.25 mit $i = I, II, III$ beschrieben werden. Der konkrete Ausdruck lautet dann: [231, 259, 283]

$$\tau_{therm} = \frac{1}{k_{therm}} = \frac{1 + \exp(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}) + \exp(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T})}{\frac{1}{k_I} + \frac{1}{k_{II}} \exp(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}) + \frac{1}{k_{III}} \exp(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T})} \quad (4.1)$$

Da aus den hochaufgelösten Spektren die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterstufen $\Delta E_{II,I} = 19 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 170 \text{ cm}^{-1}$ bekannt sind und die Emissionslebensdauer von Unterzustand **I** bei $T = 1.5 \text{ K}$ direkt gemessen werden kann ($\tau_I = 116 \text{ }\mu\text{s}$), reduziert sich die Anzahl der freien Parameter in Gl. 4.1 auf zwei. Durch die Anpassung dieser Gleichung an die experimentellen Daten (siehe Abb. 4.6) können die zwei freien Parameter zu $\tau_{II} = 6.4 \text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 0.2 \text{ }\mu\text{s}$ bestimmt werden.

Zur Vollständigkeit sei erwähnt, dass bei einer Temperatur von etwa 176 K für CH₂Cl₂ ein Phasenübergang vom kristallinen zum flüssigen Zustand stattfindet. [284] Dies mag eine Erklärung dafür sein, dass der für $T = 300 \text{ K}$ nach Gl. 4.1 errechnete Wert von $\tau_{kalk} = 1 \text{ }\mu\text{s}$ vom gemessenen Wert in Lösung bei Raumtemperatur von $\tau_{therm}(300 \text{ K}) = 1.6 \text{ }\mu\text{s}$ abweicht.

4.1.4 Energieniveauschema

Die bisherigen Ergebnisse aus den hochaufgelösten Spektren lassen sich in einem Energieniveauschema für die emittierenden Triplett-Unterstufen von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ zusammenfassen (siehe Abb. 4.7). Bemerkenswert ist der relativ hohe Wert der Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{III,I} = 170 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. [33, 89, 128]). Dieser hohe Wert spiegelt eine effiziente Spin-Bahn-Kopplung zu energetisch höher liegenden ^{1,3}MLCT-Zuständen wider. Besonders drückt sich diese Singulett-Beimischung in der relativ kurzen Lebensdauer des energetisch am höchsten liegenden Triplett-Unterstufen von $\tau_{III} = 0.2 \text{ }\mu\text{s}$ aus. Diese Lebensdauer ist nahezu von rein radiativer Natur (siehe Kap. 4.1.7). Darüber hinaus lässt sich folgern, dass der emittierende Triplett größtenteils MLCT-Charakter besitzt. [33, 76, 127, 259] Diese Klassifizierung deckt sich auch mit den Ergebnissen der theoretischen Untersuchungen von Nozaki, Hay und Schrader et al. [262–264]

Die oben präsentierten Daten sind für die untersuchte Einbaulage von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ gültig. Untersuchungen – besonders der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer – unter nicht-selektiver Anregung zeigen jedoch, dass sich die photophysikalischen Eigenschaften der Gesamtheit aller Lagen annähernd gleich verhalten und mit der oben untersuchten diskreten Einbaulage nahezu gleich sind. In Kap. 4.1.6

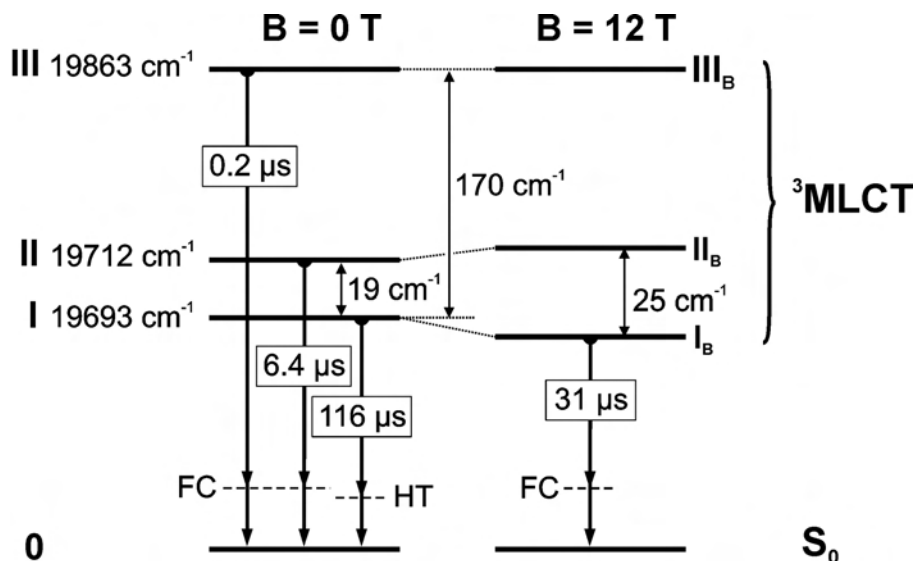


Abbildung 4.7: Energieniveauschemata und Emissionslebensdauern von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l) bei magnetischen Flussdichten von $B = 0$ T und $B = 12$ T. Die individuellen Abklingzeiten resultieren aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer und aus Untersuchungen unter Magnetfeldeinfluss (siehe Kap. 4.1.2 und 4.1.3). Ebenfalls abgebildet sind Energieniveaus für typische Franck-Condon- (FC) und Herzberg-Teller-Schwingungsmoden (HT).

wird jedoch gezeigt, dass die Triplett-Eigenschaften einen teilweise sehr großen Matrixeinfluss zeigen (siehe auch [208, 249, 252]).

4.1.5 Breitbandemission

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der Breitbandemission in Anlehnung an Ref. [259] diskutiert. Abb. 4.3b zeigt die entsprechenden Spektren von Ir(ppy)₃ in CH₂Cl₂ bei unterschiedlichen Temperaturen unter nicht-selektiver Anregung in die ¹MLCT-Bande ($\lambda_{exc} = 375$ nm) und bei niedrigerer experimenteller Auflösung als in den vorangegangenen Kapiteln. Die elektronischen Ursprünge wie z.B. in Abb. 4.3a können hier nicht aufgelöst werden. Das Spektrum bei $T = 1.5$ K zeigt eine breite Emissionsbande mit dem Maximum bei 529 nm. Bei dieser Temperatur stammt die gesamte Emission aus Triplett-Unterszustand **I**. Die relativ lange Emissionslebensdauer von $\tau_I = 116 \mu\text{s}$ deutet darauf hin, dass der Übergang **I**→**0** weitgehend verboten ist. Diese Aussage wird gestützt durch das Anregungsspektrum in Abb. 4.3a. Der Übergang **0**→**I** (0-0) kann im Gegensatz zu den Übergängen **0**→**II** (0-0) und **0**→**III** (0-0) nicht detektiert werden. In Ref. [259] wird vorgeschlagen, dass die Emission von Triplett-Unterszustand **I** durch spin-vibronische Kopplung (Herzberg-Teller-

Kopplung (HT)) hervorgerufen wird. Durch diesen Mechanismus wird der radiative Prozess von Unterzustand **I** in den Singulett-Grundzustand über die Beteiligung bestimmter Schwingungsmoden ermöglicht. Diese führen zu einer Kopplung zu energetisch höher liegenden Singulett-Zuständen. Die entsprechenden Schwingungsmoden gewinnen dadurch an Intensität, auch wenn der elektronische 0-0-Übergang verboten ist. [76, 89, 143, 204, 209, 210, 282]

Wird die Temperatur erhöht, so werden die Triplett-Unterzustände **II** und **III** thermisch besetzt. Die elektronischen 0-0-Übergänge von diesen Zuständen in den Grundzustand sind deutlich stärker erlaubt als der Übergang **0**→**I** (0-0). Deshalb wird die zugehörige Emission vom elektronischen 0-0-Übergang und Franck-Condon Moden (FC) dominiert. [76, 89, 143, 204, 210, 282] Dies führt zu einem Intensitätszuwachs einer blauverschobenen Bande mit einem Maximum bei 514 nm.

Die Ausführungen oben werden durch die beobachteten spektralen Veränderungen unter Magnetfeldeinfluss gestützt. Durch die magnetfeldinduzierte Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterzustände gewinnt der Übergang **I_B**→**0** (0-0) an Erlaubtheit (vgl. Kap. 4.1.2). Dadurch erscheinen neben dem elektronischen Ursprung auch FC-Moden intensiver. Als Konsequenz verändert sich die Bandenstruktur der Emissionsspektren unter Magnetfeldeinfluss bei tiefen Temperaturen. Das Emissionsspektrum bei $T = 1.5 \text{ K}$ und $B = 12 \text{ T}$ zeigt dementsprechend eine nahezu identische Struktur wie das durch FC-Aktivität der Übergänge aus den Unterzuständen **II** und **III** dominierte Emissionsspektrum bei $T = 30 \text{ K}$ und $B = 0 \text{ T}$.

4.1.6 Matrixabhängigkeit der Emissionsabklingzeiten und der Nullfeldaufspaltung

Die für Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 bestimmte Nullfeldaufspaltung von 170 cm^{-1} (vgl. Kap. 4.1.2) ist wesentlich größer als der Literaturwert von 83 cm^{-1} für Ir(ppy)_3 in THF (Tetrahydrofuran) [259]. Deshalb wurden die Emissionseigenschaften von Ir(ppy)_3 in THF erneut untersucht. In dieser Matrix erhält man keine hochaufgelösten Spektren. Deshalb kann nur die indirekte Methode über die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften des emittierenden Triplettts angewendet werden.

Im Unterschied zu Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 (siehe Kap. 4.1.3) weichen die Abklingkurven von Ir(ppy)_3 in THF vom monoexponentiellen Verhalten ab. Eine typische Abklingkurve ist in Abb. 4.8 gezeigt. Bei der niedrigen Konzentration der Emittiermoleküle in der THF-Matrix von $c \approx 2 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ sind bimolekulare Prozesse wie Energie-

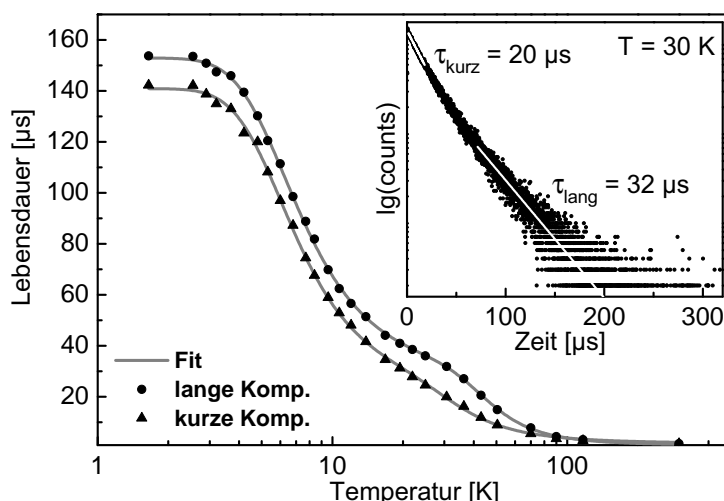


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer von Ir(ppy)₃ in THF ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l). Die kleine Abbildung zeigt die Abklingkurve bei $T = 30$ K. Lange und kurze Komponenten wurden an den gemessenen Abklingkurven genähert und für den Fit gemäß Gl. 4.1 verwendet. Die sich daraus ergebenden Parameter sind in Tab. 4.1 angegeben.

transfer oder Triplett-Triplett-Annihilation sehr unwahrscheinlich. Die Zeitkonstanten der Spin-Gitter-Relaxationsprozesse sollten bei der erwarteten Nullfeldaufspaltung von mehr als 80 cm^{-1} selbst bei tiefsten Temperaturen um Größenordnungen kleiner sein als die Emissionslebensdauern der Triplett-Unterzustände. (vgl. [221, 222, 285–287]) Die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse scheiden damit ebenfalls als Erklärung für das Abweichen der Emissionsabklingkurven vom monoexponentiellen Verhalten aus. Allerdings wurde ein ähnliches multiexponentielles Abklingverhalten bei Ir(4,6-dFppy)₂(pic) (FIr-pic, Bis[2-(4',6'-difluorophenyl)pyridyl]picolinat)iridium(III) in THF beobachtet. [252] Demnach wird angenommen, dass die Ir(ppy)₃-Komplexe in THF unterschiedliche Umgebungseinflüsse erfahren, die die Eigenschaften des Triplett-Zustands verändern. Dies führt zu einer inhomogenen Verteilung von Einbaulagen mit unterschiedlichen Nullfeldaufspaltungen und Emissionsabklingzeiten. [76, 208, 249, 252, 275] Die gemessene Abklingkurve stellt somit eine Superposition des Abklingverhaltens verschiedener Einbaulagen mit unterschiedlichen Emissionslebensdauern dar. In einer groben Näherung lässt sich der Bereich der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Emissionslebensdauern durch die Extremwerte der Zeitkonstanten, also durch eine kurze und eine lange Komponente der Emissionsabklingdauer, abschätzen. Diese Zeitkonstanten betragen bei $T = 30 \text{ K}$ für die kurze Komponente etwa $\tau_{kurz} = 20 \mu\text{s}$ und

Matrix	CH_2Cl_2^a	THF ^b	PMMA ^b
τ_I [μs]	116	135 - 155	151 - 158
τ_{II} [μs]	6.4	10 - 14	13 - 18
τ_{III} [μs]	0.2	0.25 - 0.6	0.32 - 0.34
$\Delta E_{II,I}$ [cm^{-1}]	19	13 - 14	12 - 12.4
$\Delta E_{III,I}$ [cm^{-1}]	170	85 - 150	114 - 135

Tabelle 4.1: Bereiche der inhomogenen Verteilungen für die Nullfeldaufspaltungen und die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterszustände von Ir(ppy)_3 in zwei unterschiedlichen Matrizen im Vergleich zu den photophysikalischen Daten von Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 .

^aLagenselektive Anregung bei $\bar{\nu}_{exc} = 19863 \text{ cm}^{-1}$.

^bDie Anregung erfolgte nicht selektiv bei $\bar{\nu}_{exc} = 28170 \text{ cm}^{-1}$ (355 nm).

für die lange Komponente etwa $\tau_{lang} = 32 \mu\text{s}$ (siehe Abb. 4.8). Der Temperaturgang der kurzen bzw. langen Komponente kann gemäß Gl. 4.1 gefittet werden (siehe Abb. 4.8). Dadurch erhält man Grenzwerte für die Triplett-Eigenschaften der inhomogenen Verteilung der Einbaulagen. Der Bereich der Nullfeldaufspaltungsparameter ergibt sich zu $13 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{II,I} \leq 14 \text{ cm}^{-1}$ und $85 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{III,I} \leq 150 \text{ cm}^{-1}$. Die individuellen Abklingzeiten der Triplett-Unterszustände bewegen sich in den Bereichen $135 \mu\text{s} \leq \tau_I \leq 155 \mu\text{s}$, $10 \mu\text{s} \leq \tau_{II} \leq 14 \mu\text{s}$ und $0.25 \mu\text{s} \leq \tau_{III} \leq 0.6 \mu\text{s}$ (siehe Tab. 4.1). Es sei angemerkt, dass die oben angegebenen Werte lediglich Bereichsgrenzen darstellen, über die Verteilungsfunktion der Einbaulagen lässt sich keine Aussage treffen. Die in Ref. [259] genannten Werte der Nullfeldaufspaltung und der Lebensdauern der Triplett-Unterszustände können somit als untere Grenzen der jeweiligen Bereiche gesehen werden.

Neben CH_2Cl_2 und THF wurde das Abklingverhalten von Ir(ppy)_3 auch in PMMA (Polymethylmethacrylat) analysiert. Durch die Verwendung von PMMA als Matrix ist eine Untersuchung in einem größeren Temperaturbereich möglich, da PMMA bis zu einer Temperatur von etwa 370 K keinen Phasenübergang durchläuft. [288] In dieser Matrix ist das Emissionsabklingverhalten bei tiefen Temperaturen vergleichbar mit dem in der THF-Matrix. Das heißt, die Abklingkurven sind nicht monoexponentiell. Deshalb findet die gleiche Fit-Prozedur wie bei Ir(ppy)_3 in THF (vgl. Abb. 4.8) Anwendung. Die entsprechenden Bereiche für die Nullfeldaufspaltungswerte und die Abklingzeiten sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Auffallend ist, dass die Werte von Ir(ppy)_3 in PMMA im

Vergleich zu THF eine deutlich kleinere Variation zeigen. Die gesamte Nullfeldaufspaltung $\Delta E_{III,I}$ beispielsweise bewegt sich im Bereich von 114 cm^{-1} bis 135 cm^{-1} , die Aufspaltung $\Delta E_{II,I} \approx 12\text{ cm}^{-1}$ ist nahezu konstant.

Die Variation der photophysikalischen Eigenschaften der verschiedenen Einbaulagen von Ir(ppy)₃ in THF und PMMA kann durch geringfügige Veränderung der d-Orbitale des Zentralmetalls und damit verbundenen Änderungen in den π - d -Abständen erklärt werden. Die durch die Matrix hervorgerufenen Geometrieänderungen haben Auswirkungen z.B. auf die Ligandenfeldstärke, so dass das Aufspaltungsmuster sowie die energetischen Lagen der d-Orbitale beeinflusst werden. [127, 128, 141] Die energetischen Abstände zwischen den aus den d-Orbitalen resultierenden Zuständen können sich entsprechend bei unterschiedlichen Einbausituationen unterscheiden. Die energetische Lage dieser Zustände wirkt sich direkt auf die energetischen Aufspaltungen der Unterzustände des emittierenden Triplets und die Ratenkonstanten der Unterniveaus aus (vgl. Kap. 3.2, besonders Gln. 3.3 und 3.4). In Summe bewirken die unterschiedlichen lokalen Matrix-Emitter-Gegebenheiten eine Variation der Nullfeldaufspaltungswerte sowie der Emissionsabklingzeiten. [76, 208, 249, 252] Bemerkenswert ist die relativ große Variation der Lebensdauer des Triplett-Unterzustands **III** von Ir(ppy)₃ in THF um einen Faktor 3. Offensichtlich ist die Beimischung von Singulett-Charakter zu diesem Zustand über Spin-Bahn-Kopplung besonders umgebungsabhängig.

4.1.7 Radiative und nicht-radiative Desaktivierungsraten

Im Folgenden werden die Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie die radiativen und nicht-radiativen Raten von Ir(ppy)₃ im Temperaturbereich von $1.5\text{ K} \leq T \leq 370\text{ K}$ untersucht. In diesem Bereich sind CH₂Cl₂ und THF als Matrizen ungeeignet, da sie einen Phasenübergang bei $T = 176\text{ K}$ bzw. $T = 165\text{ K}$ durchlaufen. [284] Deshalb wird PMMA als Matrix eingesetzt. Der Glasübergang von PMMA liegt bei $T = 378\text{ K}$. [288]

Abb. 4.9 zeigt den Verlauf der Photolumineszenz-Quantenausbeute in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Temperaturbereich von etwa 80 K bis 370 K zeigt die Quantenausbeute einen nahezu konstanten Verlauf bei einem Wert von 96-97 %. Dieser Verlauf ist für den Bereich von $\approx 80\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ in guter Übereinstimmung mit den von Adachi et al. [258] berichteten Daten. Bei Temperaturen unterhalb von 80 K weichen die hier präsentierten Daten von denen in Ref. [258] ab. Die Quantenausbeute sinkt von 96-97 % auf etwa 88 % bei $T = 1.5\text{ K}$. Zwischen 12 K und 22 K zeigt sich ein Plateau mit $\Phi_{PL} \approx 90\%$. Dieser Verlauf kann durch unterschiedliche individuelle radiative und nicht-radiative Desaktivierungsraten der drei Unterzustände des

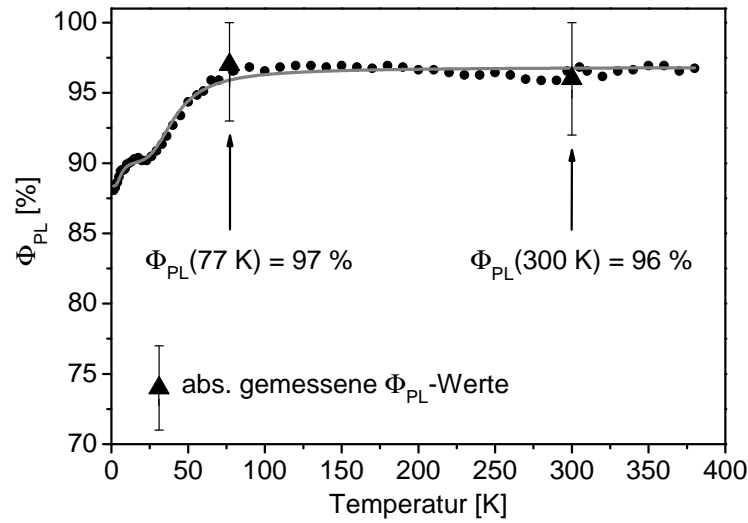


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(ppy)_3 in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%). Die experimentell ermittelten relativen integralen Emissionsintensitäten wurden mit Hilfe der absolut gemessenen Quantenausbeuten von $(96 \pm 4) \%$ bei 300 K bzw. $(96 + 3 / - 4) \%$ bei 77 K kalibriert. Die Daten lassen sich durch Gl. 4.2 beschreiben (durchgezogene Linie).

emittierenden Triplett erklärt werden. Bei $T = 1.5$ K ist nur Triplett-Unterzustand **I** besetzt. Die Photolumineszenz-Quantenausbeute dieses Zustands beträgt etwa 88 %. Eine Temperaturerhöhung führt zur thermischen Besetzung des Unterzustands **II** und bei höheren Temperaturen außerdem von Unterzustand **III**. Im Temperaturbereich zwischen 12 K und 22 K dominiert die Emission aus Unterzustand **II** mit einer Quantenausbeute von etwa 90 %. Ab etwa $T \approx 80$ K trägt hauptsächlich Unterzustand **III** zur Emission bei, und es zeigt sich ein Plateau bei etwa 96-97 % bis zu einer Temperatur von $T = 370$ K. Der bei Raumtemperatur gemessene Wert der Photolumineszenz-Quantenausbeute liegt bei 96 % bei einer Emissionslebensdauer von $1.4 \mu\text{s}$. Daraus ergibt sich eine Gesamtdesaktivierungsrate von $7.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ bzw. eine radiative Rate von $6.9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Diese Raumtemperaturwerte repräsentieren Boltzmann-gewichtete Mittelwerte aller drei Triplett-Unterzustände.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute in Kombination mit den individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterzustände lassen sich Informationen über die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände gewinnen. Für ein thermalisiertes System lassen sich die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten durch Gl. 3.25 beschreiben. Der Ausdruck für die

Quantenausbeute (Gl. 2.2) stellt sich somit für das hier betrachtete Triplett-System ($i = I, II, III$) folgendermaßen dar: (vgl. [231])

$$\Phi_{PL}(T) = \frac{k_I^r + k_{II}^r \exp(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}) + k_{III}^r \exp(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T})}{k_I + k_{II} \exp(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}) + k_{III} \exp(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T})} \quad (4.2)$$

Bei den durchgeführten Untersuchungen erfolgt die Anregung üblicherweise in $^1\text{MLCT}$ -Zustände, deshalb gilt Gl. 4.2 nur unter der Voraussetzung von schnellem Intersystem-Crossing (ISC) in den emittierenden Triplett-Zustand mit einer Effizienz von 100 %. Das Zutreffen dieser Bedingung wurde kürzlich experimentell nachgewiesen. [88, 260, 289] Gl. 4.2 enthält acht unabhängige Variablen. Allerdings sind die energetischen Aufspaltungen $\Delta E_{II,I}$, $\Delta E_{III,I}$ und die individuellen Ratenkonstanten k_I , k_{II} , k_{III} von Ir(ppy)₃ in PMMA bekannt (siehe Tab. 4.1). Da für die Nullfeldaufspaltungen und Emissionslebensdauern lediglich Bereiche zugänglich sind, werden folgenden Werte (Mittelwerte) aus den angegebenen Bereichen gewählt: $\Delta E_{II,I} = 12.2 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{III,I} = 125 \text{ cm}^{-1}$, $k_I = \frac{1}{155 \text{ } \mu\text{s}} = 6.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_{II} = \frac{1}{15.5 \text{ } \mu\text{s}} = 6.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ und $k_{III} = \frac{1}{0.33 \text{ } \mu\text{s}} = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Mit diesen Werten reduziert sich die Anzahl der freien Parameter in Gl. 4.2 von acht auf drei. Die Anpassung dieser Gleichung an die experimentellen Daten der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute (siehe Abb. 4.9) ergibt Werte für die radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände. Mit Hilfe von Gl. 2.2 erhält man die entsprechenden individuellen nicht-radiativen Ratenkonstanten und die Quantenausbeuten. Die Ergebnisse sind in Tab. 4.2 zusammengefasst.

Tab. 4.2 zeigt, dass die radiativen Raten der drei Triplett-Unterzustände stark unterschiedlich sind. Der radiative Prozess aus Unterzustand **I** in den Singulett-Grundzustand mit der Ratenkonstante $k_I^r = 5.7 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ist vergleichsweise stark verboten. Deshalb kann Unterzustand **I** als annähernd reiner Triplett-Zustand mit nur sehr geringer Beimischung von Singulett-Anteilen durch Spin-Bahn-Kopplung betrachtet werden. Die Unterzustände **II** und **III** weisen wesentlich größere radiative Raten bezüglich des Übergangs in den elektronischen Grundzustand im Vergleich zu Unterzustand **I** auf. k_{II}^r ist etwa zehnmal so groß und k_{III}^r etwa 500 mal so groß wie k_I^r . Dies ist eine Folge von deutlich stärkerer Spin-Bahn-Kopplung der Unterzustände **II** und **III** zu energetisch höher liegenden $^1\text{MLCT}$ -Zuständen. [76, 127, 128, 263] Die aufsteigende Reihenfolge der radiativen Raten $k_I^r < k_{II}^r < k_{III}^r$, die von Nozaki theoretisch bestimmt wurde [263] ist in guter Übereinstimmung mit den Messdaten, quantitativ weichen die theoretischen Werte jedoch deutlich von den experimentellen Werten ab.

Ähnlich wie die radiativen Raten unterscheiden sich auch die nicht-radiativen Raten der Triplett-Unterzustände stark voneinander. Die nicht-radiative Rate von Unterzu-

Zustand i	I	II	III
τ_i [μs]	155	15.5	0.33
k_i [s^{-1}]	6.5×10^3	6.5×10^4	3.0×10^6
k_i^r [s^{-1}]	$(5.7 \pm 0.3) \times 10^3$	$(5.8 \pm 0.3) \times 10^4$	$(2.9 \pm 0.1) \times 10^6$
k_i^{nr} [s^{-1}]	$(8 \pm 3) \times 10^2$	$(7 \pm 3) \times 10^3$	$(1 \pm 1) \times 10^5$
$\Phi_{PL}(i)$ [%]	88 ± 4	90 ± 4	97 ± 3

Tabelle 4.2: Individuelle Ratenkonstanten und Lebensdauern der Triplett-Unterstufen ($i = I, II, III$) von $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in PMMA. Die individuellen radiativen (k_i^r) und nicht-radiativen (k_i^{nr}) Ratenkonstanten resultieren aus einem Fit von Gl. 4.2 an die gemessene Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute (Abb. 4.9). Dabei werden Mittelwerte für die Lebensdauern ($\tau_i = \frac{1}{k_i}$) und die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterstufen verwendet. Diese Mittelwerte sind aus Tab. 4.1 abgeleitet.

stand **I** ist etwa eine Größenordnung kleiner als die von Unterzustand **II**. Dieses Verhalten wird auf den hohen Triplett-Charakter des Unterzustands **I** zurückgeführt. Dadurch ist der Übergang $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{I}$ nahezu verboten. Dieses Spinverbot gilt sowohl für die radiativen Prozesse (siehe oben) als auch für die nicht-radiativen Prozesse. [40, 41, 128, 290] Mit zunehmender Singulett-Beimischung, wie bei den Unterzuständen **II** und **III**, wird dieses Übergangsverbot zunehmend abgeschwächt und nicht-radiative Prozesse werden wahrscheinlicher. Bei der Bewertung der nicht-radiativen Ratenkonstanten ist hier zu beachten, dass diese Werte stark von der Genauigkeit der absoluten Kalibrierung des Temperaturgangs der Photolumineszenz-Quantenausbeute abhängen. Hiervon besonders betroffen ist k_{III}^{nr} . Im Rahmen der Messgenauigkeit kann die Quantenausbeute im Bereich von $80 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ nahezu 100 % betragen. In diesem Fall geht die nicht-radiative Rate von Unterzustand **III** gegen Null. Deshalb kann k_{III}^{nr} nur mit einer relativ großen Unsicherheit angegeben werden und liegt im Bereich von 0 bis $2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$.

Die individuellen Quantenausbeuten der Triplett-Unterstufen zeigen ein Verhalten gemäß der individuellen radiativen Ratenkonstanten. Unterzustand **III** weist die höchste radiative Rate auf und damit auch die höchste Quantenausbeute unter den Triplett-Unterstufen. Darauf folgt Unterzustand **II**. Die niedrigste Quantenausbeute zeigt Unterzustand **I**. Abschließend lässt sich feststellen, dass die photophysikalischen Eigenschaften im gesamten Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ ausschließlich durch die drei Triplett-Unterstufen und den Singulett-Grundzustand beschrieben werden können.

4.2 Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$

$\text{Ir}(\text{ppy})_3$ bietet als effektiver grüner Triplett-Emitter (siehe Kap. 4.1 und [10, 11, 42, 43, 50, 256, 258, 260]) eine Basis für chemische Variationen, um den bisher nur dürftig durch phosphoreszierende Komplexe bedienten OLED-relevanten blauen Spektralbereich zu erschließen. Als ein erfolgreich angewandtes Konzept zur Blauverschiebung der Emission bei Komplexen mit ppy als chromophoren Liganden hat sich die Substitution durch elektronenziehende Gruppen am Phenyl-Ring herausgestellt. [255, 291, 292] Im Folgenden werden die photophysikalischen Eigenschaften von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$, einem mit Fluor und Cyanid am Phenyl-Ring des ppy-Liganden substituierten $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Derivat, untersucht.

4.2.1 Spektroskopische Einführung

In Abb. 4.10 sind das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in MeTHF (2-Methyltetrahydrofuran) bei Raumtemperatur und 77 K dargestellt. Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu den unterschiedlichen Übergangstypen erfolgt

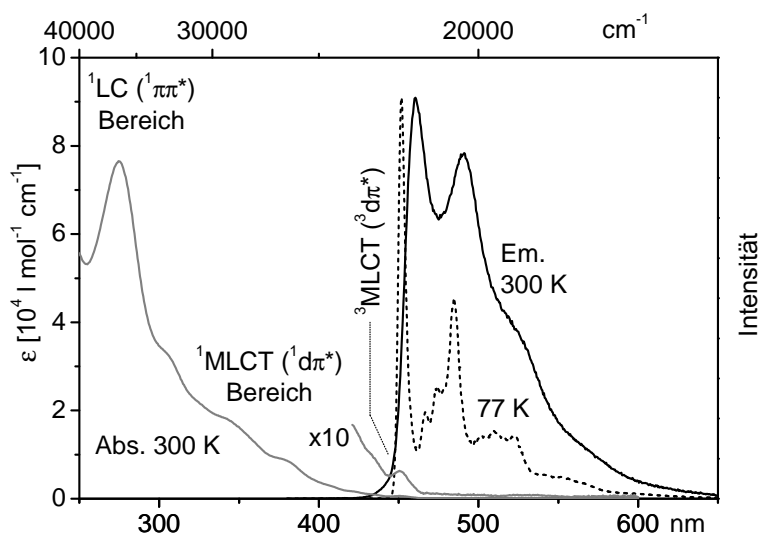


Abbildung 4.10: Emissions- und Absorptionsspektren von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei Raumtemperatur und 77 K. Die Emissionsspektren wurden unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ aufgezeichnet. Im Überlappungsbereich zwischen Emission und Absorption ist das Absorptionsspektrum um den Faktor 10 vergrößert dargestellt.

analog zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (vgl. Kap. 4.1.1). Bei Wellenlängen kleiner als 300 nm handelt es sich um Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und ^1LC -Zuständen der chromophoren Liganden. Die intensivste Bande liegt bei $\lambda = 275 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 7.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Wellenlängenbereich zwischen 300 nm und 400 nm treten Banden bzw. Schultern bei $\lambda = 307 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 3.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), $\lambda = 345 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 1.8 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda = 381 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 8.4 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, die aus spinerlaubten $d\text{-}\pi^*$ -Übergängen zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen resultieren. Die Bereiche der ^1LC - und $^1\text{MLCT}$ -Banden gehen ineinander über und lassen sich im Gegensatz zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ nicht klar voneinander trennen. Im Überlappungsbereich zwischen Absorption und Emission zeigt sich eine Bande bei 451 nm mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 5 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande entspricht dem Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem emittierenden $^3\text{MLCT}$ -Triplett-Zustand (T_1).

Das Emissionsspektrum bei 300 K zeigt eine den elektronischen Ursprüngen des Übergangs $\text{T}_1 \rightarrow \text{S}_0$ zuzuordnende Bande bei $\lambda = 460 \text{ nm}$ und ein Nebenmaximum bei $\lambda = 491 \text{ nm}$. Der energetische Abstand zwischen diesen beiden Banden beträgt etwa 1400 cm^{-1} . Die Nebenbande stellt damit wahrscheinlich eine Überlappung von Intra-Ligand-Schwingungen dar. (vgl. [89, 208, 249, 250]) Beim Abkühlen der Probe auf 77 K tritt eine Linienverschmälerung ein, und das Emissionsspektrum zeigt eine deutliche Struktur. Dies deutet auf einen niedrigeren MLCT-Charakter des emittierenden Triplett von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ hin. Ein höherer MLCT-Charakter würde zu intensiveren niederenergetischen Metall-Ligand-Schwingungen und damit zu breiteren Emissionsbanden, wie bei $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (vgl. Kap. 4.1.1), führen.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in entgaster MeTHF-Lösung beträgt bei Raumtemperatur $\Phi_{PL}(300 \text{ K}) = (96 \pm 3) \%$ mit einer Emissionslebensdauer von $\tau(300 \text{ K}) = 2.3 \mu\text{s}$. Die radiative Rate ergibt sich zu $4.2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ und liegt damit etwas niedriger als bei $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ mit $k^r = 5.6 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ (siehe Kap. 4.1.1).

4.2.2 Hochauflösende Spektroskopie, elektronische Ursprünge

Die Abkühlung der Probe von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in MeTHF von Raumtemperatur auf 77 K führt, wie oben gezeigt, zu einer Linienverschmälerung. Eine weitere Temperaturerniedrigung verbessert aber die Auflösung nicht. Verwendet man jedoch CH_2Cl_2 als Matrix, können für $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ bei tiefen Temperaturen analog zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (vgl. Kap. 4.1.2) hochaufgelöste Spektren im Bereich der elektronischen Ursprünge detektiert werden. Während bei $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ in CH_2Cl_2 neben der breiten Emission le-

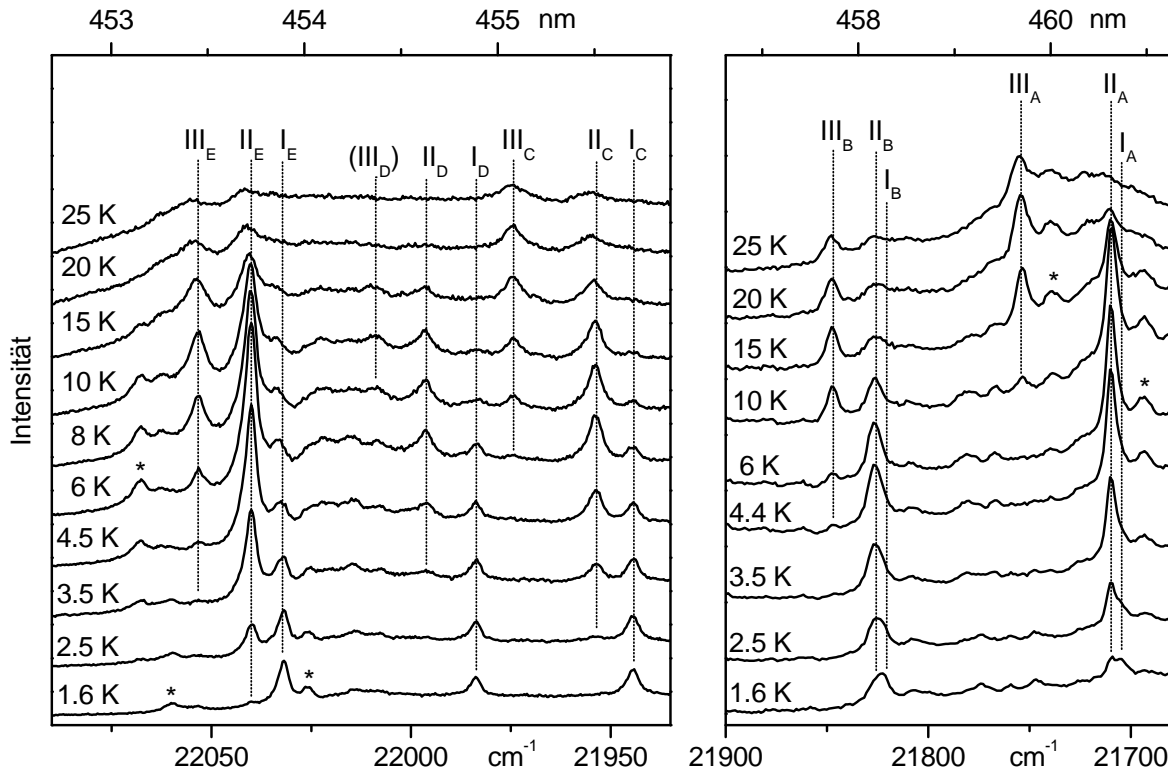


Abbildung 4.11: Emissionsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in CH_2Cl_2 ($c \approx 2 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Anregung erfolgte nicht-selektiv bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. Bei $T = 1.6$ K stammt die Emission der Einbaulagen C, D und E nahezu ausschließlich aus dem Triplett-Unterzustand **I** und die Emission der Einbaulagen A und B aus den Triplett-Unterzuständen **I** und **II**. Mit steigender Temperatur werden die Unterzustände **II** und **III** zunehmend thermisch besetzt. Entsprechend gewinnen die Übergänge gemäß ihrer Übergangswahrscheinlichkeit an Intensität. Weitere mögliche Einbaulagen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

diglich eine relativ schwache Einbaulage zu beobachten war, treten bei $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in CH_2Cl_2 mehrere Lagen auf. Eine selektive Anregung einzelner Einbaulagen konnte jedoch nicht erreicht werden. Dennoch können durch eine Analyse des Temperaturverhaltens der Emissionsintensitäten der beobachteten Linien die 0-0-Übergängen zwischen den drei Triplett-Unterzuständen und dem elektronischen Grundzustand der fünf intensivsten Einbaulagen identifiziert werden. Die Einbaulagen werden energetisch aufsteigend durch die Indizes A bis E gekennzeichnet.

Abb. 4.11 zeigt Emissionsspektren im Bereich der elektronischen 0-0-Übergänge bei unterschiedlichen Temperaturen unter nicht-selektiver Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm.

Bei $T = 1.6 \text{ K}$ lassen sich insgesamt sieben intensive Linien beobachten. Die beiden (nur mäßig auflösbaren) Doppelstrukturen bei $\bar{\nu}_{I_A} = 21705 \text{ cm}^{-1} / \bar{\nu}_{II_A} = 21710 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{I_B} = 21822 \text{ cm}^{-1} / \bar{\nu}_{II_B} = 21826 \text{ cm}^{-1}$ werden den Übergängen **I**→**0** (0-0) / **II**→**0** (0-0) der Einbaulagen A bzw. B zugeordnet. Die intensiven Linien liegen bei $\bar{\nu}_{I_C} = 21944 \text{ cm}^{-1}$, $\bar{\nu}_{I_D} = 21983 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu}_{I_E} = 22032 \text{ cm}^{-1}$ werden als **I**→**0** (0-0)-Übergänge der Einbaulagen C, D und E interpretiert.

Für Einbaulage C wird exemplarisch der Intensitätswechsel zwischen den Übergängen aus den drei Triplett-Unterzuständen bei zunehmender Temperatur erläutert. Wird die Temperatur von $T = 1.6 \text{ K}$ auf etwa $T \approx 4 \text{ K}$ erhöht, so erscheint blauverschoben zur Linie des Übergangs **I**→**0** (0-0) = 21944 cm^{-1} eine weitere Linie ($\bar{\nu}_{II_C} = 21953 \text{ cm}^{-1}$), die als Emission aus dem Triplett-Unterzustand **II** interpretiert wird. Obwohl eine Aktivierungsenergie von $\Delta E_{II,I_C} = 9 \text{ cm}^{-1}$ nötig ist, dominiert der Übergang **II**→**0** (0-0) ab etwa $T = 6 \text{ K}$ die Emission aus Einbaulage C. Ab etwa $T = 15 \text{ K}$ ist die Linie **I**→**0** (0-0) nicht mehr detektierbar. Ab etwa $T = 6 \text{ K}$ wächst blauverschoben zu **II**→**0** (0-0) eine weitere Linie heraus, die dem elektronischen Ursprung des Triplett-Unterzustands **III** entspricht. Aus den Intensitätsverhältnissen bei beispielsweise $T = 20 \text{ K}$ und den energetischen Aufspaltungen der elektronischen Ursprünge von Einbaulage C lässt sich schließen, dass der Übergang **III**→**0** die höchste und der Übergang **I**→**0** die niedrigste Übergangserlaubtheit besitzt.

Die für die Einbaulage C getroffenen Aussagen gelten qualitativ für alle beobachteten Einbaulagen. Die jeweiligen Übergangsenergien aus den Triplett-Unterzuständen in den Singulett-Grundzustand der fünf untersuchten unterschiedlichen Einbaulagen und die daraus resultierenden energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterzustände sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Die Einbaulagen zeigen jeweils ein individuelles

Einbaulage	A	B	C	D	E
I → 0 (0-0) [cm^{-1}]	21705	21822	21944	21983	22032
II → 0 (0-0) [cm^{-1}]	21710	21826	21953	21996	22040
III → 0 (0-0) [cm^{-1}]	21754	21848	21975	(22009)	22053
$\Delta E_{II,I}$ [cm^{-1}]	5	4	9	13	8
$\Delta E_{III,I}$ [cm^{-1}]	49	26	31	(26)	21

Tabelle 4.3: Einbaulagen von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in CH_2Cl_2 . Die Übergangsenergien und die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterzustände ergeben sich aus den temperaturabhängigen Emissionsspektren (siehe Abb. 4.11).

Aufspaltungsmuster. Die gesamte Nullfeldaufspaltung bewegt sich in einem Bereich von $21 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{III,I} \leq 49 \text{ cm}^{-1}$ und zeigt damit eine ähnliche Variationsbreite der Nullfeldaufspaltung wie Ir(ppy)_3 in THF (siehe Kap. 4.1.6 und [41]) oder $\text{Ir(btp)}_2(\text{acac})$ in CH_2Cl_2 [249]. Auffällig ist auch, dass die Nullfeldaufspaltung und damit der MLCT-Charakter des emittierenden Triplettts deutlich kleiner als beim unsubstituierten Ir(ppy)_3 ausfällt. Dieser Sachverhalt hatte sich bereits bei der Betrachtung der Emissionsspektren bei Raum- und Stickstofftemperatur und in Kap. 4.2.1 angedeutet. Die Nullfeldaufspaltung von Ir(F-CN-ppy)_3 liegt jedoch immer noch deutlich in einem Bereich, der eine Klassifizierung des emittierenden Zustands als $^3\text{MLCT}$ rechtfertigt. [33, 76, 127, 259]

4.2.3 Triplett-Emission, radiative und nicht-radiative Desaktivierung

Die Untersuchung der radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungspfade von Ir(F-CN-ppy)_3 wurde an dotierten PMMA-Filmen durchgeführt. PMMA erlaubt Messungen im erweiterten Temperaturbereich von etwa $1.5 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ (vgl. Kap. 4.1.7). Das Abklingverhalten ist bei tiefsten Temperaturen und bei Temperaturen oberhalb von etwa 35 K monoexponentiell. Im Temperaturbereich zwischen etwa 5 K und 35 K weichen die Abklingkurven vom monoexponentiellen Verhalten ab. Dieses Abweichen kann durch eine Variation der Nullfeldaufspaltung und die damit verbundenen individuellen Eigenschaften der Triplett-Unterzustände der verschiedenen Einbaulagen (siehe Kap. 4.2.2, vgl. Kap. 4.1.6, [76, 208, 249, 252, 275]) erklärt werden. Die Abklingkurven resultieren somit aus einer Superposition der Emission der verschiedenen Einbaulagen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Die Kurven können mittels mehrerer Exponentialfunktionen gemäß

$$I(t) = \sum_i A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (4.3)$$

genähert werden. Eine amplitudengewichtete⁹ mittlere Abklingzeit kann zu

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum_i A_i \tau_i}{\sum_i A_i} \quad (4.4)$$

bestimmt werden. [294] Es hat sich herausgestellt, dass bereits eine biexponentielle Anpassung der Abklingkurven von Ir(F-CN-ppy)_3 in PMMA im Temperaturbereich

⁹Aus der Literatur ist außerdem eine intensitätsgewichtete mittlere Abklingdauer bekannt (vgl. [293]).

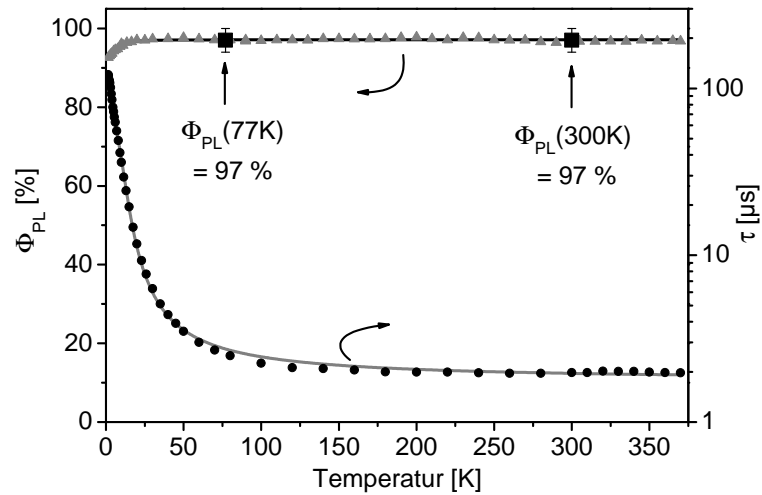


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in PMMA. Der Temperaturgang der Quantenausbeute wurde über die relative Emissionsintensität bestimmt und mit Hilfe der absolut gemessenen Werte bei Raumtemperatur ($\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 97\%$) und bei 77 K ($\Phi_{PL}(77\text{ K}) = 97\%$) kalibriert. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassungen der Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer bzw. Gl. 4.2 an den Temperaturgang der Quantenausbeute dar. (Φ_{PL} : $\lambda_{exc} = 372\text{ nm}$; τ : $\lambda_{exc} = 355\text{ nm}$, $\lambda_{det} = 457\text{ nm}$).

von 5 K bis 35 K mit anschließender Mittelwertbildung gemäß Gl. 4.4 zufriedenstellende Ergebnisse liefert.¹⁰

Abb. 4.12 zeigt den Verlauf der Emissionsabklingdauer in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei tiefster Temperatur beträgt die Lebensdauer 121 μs . Dieser Wert wird dem Triplett-Unterstand **I** zugeordnet. Mit steigender Temperatur nimmt die Emissionslebensdauer stetig bis zu einem Wert von etwa 2.0 μs bei $T = 180\text{ K}$ ab und bleibt dann nahezu konstant bis $T = 370\text{ K}$. Die experimentellen Daten lassen sich mit Hilfe der drei Triplett-Unterzustände beschreiben. Die Anpassung von Gl. 4.1 liefert die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterzustände und die energetischen Aufspaltungen. Die Lebensdauern der Triplett-Unterzustände **II** und **III** betragen $\tau_{II} = 16.4\text{ }\mu\text{s}$ bzw. $\tau_{III} = 0.6\text{ }\mu\text{s}$. Der energetische Abstand zwischen **I** und **II** ist $\Delta E_{II,I} = 7\text{ cm}^{-1}$ und die gesamte Nullfeldaufspaltung beläuft sich auf $\Delta E_{III,I} = 38\text{ cm}^{-1}$. Es ist anzumer-

¹⁰Die Abklingkurven lassen sich außerdem sehr gut mit Hilfe einer *gedehnten* Exponentialfunktion (vgl. Kap. 5.1.6) beschreiben. Die Werte für die mittleren Abklingdauern, die sich aus den Anpassungen durch eine gedehnte Exponentialfunktion ergeben, und die entsprechenden Werte der amplitudengewichteten mittleren Abklingdauern sind bei den untersuchten Abklingkurven nahezu gleich groß.

Zustand i	I	II	III
$\Delta E_{i,I}$ [cm ⁻¹]	-	7	38
τ_i [μs]	121	16.4	0.6
k_i [s ⁻¹]	8.3×10^3	6.1×10^4	1.67×10^6
k_i^r [s ⁻¹]	7.6×10^3	5.9×10^4	1.62×10^6
k_i^{nr} [s ⁻¹]	6×10^2	2×10^3	5×10^4
$\Phi_{PL}(i)$ [%]	92	96	97

Tabelle 4.4: Individuelle Ratenkonstanten und Lebensdauern der Triplett-Unterzustände ($i = I, II, III$) von Ir(F-CN-ppy)₃ in PMMA. Die energetischen Aufspaltungen und die Lebensdauern bzw. Gesamtdesaktivierungsraten der Triplett-Unterzustände resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer. Die individuellen radiativen (k_i^r) und nicht-radiativen (k_i^{nr}) Ratenkonstanten wurden durch eine Anpassung von Gl. 4.2 an die gemessene Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute (Abb. 4.12) ermittelt.

ken, dass diese Werte Mittelwerte darstellen. Über die Verteilungsfunktion der Aufspaltungsparameter bzw. der Lebensdauern lässt sich keine Aussage treffen. Vergleicht man die energetischen Aufspaltungen von Ir(F-CN-ppy)₃ in PMMA mit den Werten der Einbaulagen in CH₂Cl₂, so stellt man fest, dass die Werte für PMMA im Bereich der Werte für CH₂Cl₂ liegen. Es sei allerdings angemerkt, dass die Nullfeldaufspaltung in unterschiedlichen Matrizen stark variieren kann. (siehe Kap. 4.1.6, [41, 252])

In Abb. 4.12 ist weiterhin die Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute abgebildet. Die Quantenausbeute ist nahezu konstant im Temperaturbereich von 20 K < T ≤ 370 K bei einem Wert von 97 % und fällt zu tiefen Temperaturen hin auf etwa 92 % leicht ab. Unter Zuhilfenahme der aus der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer abgeleiteten energetischen Aufspaltungen und der Gesamtdesaktivierungsraten der Triplett-Unterzustände kann Gl. 4.2 an den Temperaturgang der Photolumineszenz-Quantenausbeute gefittet werden. Dadurch ergeben sich die individuellen radiativen Raten der Triplett-Unterzustände. Aus den Gesamtraten und den radiativen Raten lassen sich weiterhin die nicht-radiativen Ratenkonstanten ableiten. Die einzelnen Werte sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Die Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände verhalten sich qualitativ ähnlich wie die Ratenkonstanten von Ir(ppy)₃. Der Übergang aus dem Unterzustand **I** in den elektronischen Grundzustand ist nur sehr schwach erlaubt, die radiative Rate ist im

Vergleich zu den Raten der Unterzustände **II** und **III** entsprechend klein und beträgt $k_I^r = 7.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$. Die nicht-radiative Rate des Übergangs **I**→**0** kann mit $k_I^{nr} = 6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ angegeben werden und ist etwa eine Größenordnung kleiner als die radiative Rate. Daraus ergibt sich eine individuelle Quantenausbeute des Unterzustands **I** von $\Phi_{PL}(I) = 92 \%$. Eine wesentlich größere Singulett-Beimischung durch Spin-Bahn-Kopplung erfahren die Unterzustände **II** und vor allem **III** mit daraus resultierenden radiativen Raten von $k_{II}^r = 5.9 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ bzw. $k_{III}^r = 1.62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$. Da auch die nicht-radiativen Raten von der Spin-Bahn-Kopplung abhängen [40, 41, 128, 290], steigen im Vergleich zu Unterzustand **I** bei den Unterzuständen **II** und **III** die nicht-radiativen Raten ebenfalls an, jedoch weniger stark wie die radiativen Raten. Daraus resultieren Quantenausbeuten der Unterzustände **II** und **III** von $\Phi_{PL}(II) = 96 \%$ bzw. $\Phi_{PL}(III) = 97 \%$. Analog zu Ir(ppy)_3 gilt auch für Ir(F-CN-ppy)_3 , dass im gesamten betrachteten Temperaturbereich die Emissionseigenschaften durch den Singulett-Grundzustand und den drei Triplett-Unterzuständen beschrieben werden können.

4.3 Zusammenfassung und Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die photophysikalischen Eigenschaften der phosphoreszierenden Emitter Ir(ppy)_3 und Ir(F-CN-ppy)_3 eingehend untersucht. Es wurden für beide Komplexe hochaufgelöste Spektren im Bereich der elektronischen Ursprünge und die Temperaturabhängigkeiten der Emissionslebensdauern sowie der Photolumineszenz-Quantenausbeuten gezeigt und diskutiert.

Im Absorptionsspektrum von Ir(F-CN-ppy)_3 erscheinen die intensiven ^1LC - und $^1\text{MLCT}$ -Banden im Vergleich zu Ir(ppy)_3 blauverschoben. Auch die Emission ist bei Ir(F-CN-ppy)_3 um etwa 60 nm gegenüber Ir(ppy)_3 zu höherer Energie verschoben und zeigt ihr Maximum bei 460 nm. Dieses Verhalten kann durch die Stabilisierung des HOMOs durch die elektronenziehenden Substituenten Fluor und Cyanid erklärt werden. Quantenmechanische Rechnungen zeigen, dass sich das HOMO bei Ir(ppy)_3 hauptsächlich über die Phenyl-Ringe der Liganden und das Zentralion erstreckt. [263, 264] Die elektronenziehenden Substituenten an den Phenyl-Ringen von Ir(F-CN-ppy)_3 bewirken eine energetische Stabilisierung des HOMOs. Im Gegensatz dazu bleibt das LUMO weitgehend unbeeinflusst. [255, 291, 295–297] Die Emission wird somit insgesamt blauverschoben.

Beide Komplexe zeichnen sich durch eine Quantenausbeute von fast 100 % bis zu einer Temperatur von 370 K und relativ kurzen Emissionsabklingzeiten bei Raumtemperatur aus. Mit einer radiativen Rate bei Raumtemperatur von etwa $7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ weist

Ir(ppy)_3 einen der höchsten Werte für phosphoreszierende cyclometallierte Übergangsmetallkomplexe auf (vgl. [42, 172, 292, 295, 298–300]). Die radiative Rate von Ir(F-CN-ppy)_3 liegt bei etwa $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Grund für diese hohe radiative Rate bei Ir(ppy)_3 ist eine signifikante Singulett-Beimischung zum emittierenden Triplett bzw. den Triplett-Untenzuständen aufgrund von effektiver Spin-Bahn-Kopplung. Ein Maß für die Spin-Bahn-Kopplung bzw. den MLCT-Charakter des tiefsten Triplett-Zustands ist durch die Nullfeldaufspaltung gegeben. [33, 76, 89, 127, 128, 141, 301] Für Ir(ppy)_3 in CH_2Cl_2 beträgt die Nullfeldaufspaltung 170 cm^{-1} , einer der größten Werte, der für diese Komplexklasse gemessen wurde. Der emittierende Triplett besitzt somit weitestgehend MLCT-Charakter. Diese Aussage steht auch im Einklang mit theoretischen Betrachtungen. [262–264] Die gesamte Nullfeldaufspaltung von Ir(F-CN-ppy)_3 in CH_2Cl_2 variiert im Bereich von $21 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{III,I} \leq 49 \text{ cm}^{-1}$ und beträgt nur etwa ein Drittel der Nullfeldaufspaltung von Ir(ppy)_3 . Der MLCT-Charakter ist entsprechend geringer. Die kleinere Nullfeldaufspaltung bei Ir(F-CN-ppy)_3 kann durch die Stabilisierung des HOMOs bzw. der besetzten d- und π -Orbitale hervorgerufen sein. Die Stabilisierung bewirkt möglicherweise eine Vergrößerung der energetischen Abstände der besetzten d- und π -Orbitale, so dass die Energienenner in Gl. 3.3 vergrößert werden. Die Folge wäre eine weniger effiziente Singulett- und Triplett-Beimischung in den emittierenden Triplett durch die Substitutionen an den Phenyl-Ringen bei Ir(F-CN-ppy)_3 . Beachtlich ist die Variationsbreite der Nullfeldaufspaltungen für beide Komplexe. Bei Ir(F-CN-ppy)_3 in CH_2Cl_2 bzw. Ir(ppy)_3 in THF ($85 \text{ cm}^{-1} < \Delta E_{III,I} < 150 \text{ cm}^{-1}$) ist die obere Bereichsgrenze etwa doppelt so groß wie die untere Grenze.

Die Triplett-Untenzustände erfahren durch Spin-Bahn-Kopplung jeweils individuelle Singulett-Beimischungen. Dementsprechend verhalten sich die Lebensdauern der Untenzustände. Der Untenzustand **I** von Ir(ppy)_3 in PMMA lebt $155 \mu\text{s}$ und hat deshalb weitgehend Triplett-Charakter. Eine größere Singulett-Beimischung erfährt Untenzustand **II** mit $\tau_{II} = 15.5 \mu\text{s}$ und vor allem Untenzustand **III** mit einer Lebensdauer von $\tau_{III} = 0.33 \mu\text{s}$. Trotz dieser kurzen Lebensdauer von Untenzustand **III** ergibt sich bei Raumtemperatur eine vergleichsweise lange Abklingzeit von $1.4 \mu\text{s}$. Diese Abklingzeit stellt gemäß Gl. 4.1 einen Mittelwert der Boltzmann-gewichteten Raten der Triplett-Untenzustände dar. Durch die große energetische Aufspaltung von 170 cm^{-1} fällt die relative Besetzungszahl von Untenzustand **III** bei Raumtemperatur mit 22 % sehr viel kleiner aus als für die Untenzustände **II** (38 %) und **I** (40 %). Die beiden energetisch tiefer liegenden Untenzustände tragen somit 78 % der Gesamtpopulation. Wünschenswert wäre für OLED-Anwendungen ein größerer Beitrag des kurzlebigen

Unterzustands **III**. Eine große Nullfeldaufspaltung ist in diesem Zusammenhang als kontraproduktiv anzusehen (siehe auch [128]).

Bedingt durch die kleinere Nullfeldaufspaltung bei $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ und dem damit verbundenen weniger stark ausgeprägten MLCT-Charakter fällt die Singulett-Beimischung zu Unterzustand **III** von $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ signifikant kleiner aus. Dementsprechend ist die radiative Rate $k_{III}^r = 1.62 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ nur etwa halb so groß wie bei $\text{Ir}(\text{ppy})_3$.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute ist, abgesehen von den Abweichungen bei tiefen Temperaturen, die durch die individuellen Quantenausbeuten der Triplett-Unterzustände bedingt sind, im gesamten Temperaturbereich bis 370 K bei beiden Komplexen nahezu 100 %. Die Emissionseigenschaften im betrachteten Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$ werden ausschließlich durch die Triplett-Unterzustände bestimmt. Thermisch aktiviertes Löschen der Emission über Ligandenfeldzustände tritt nicht auf. Diese nicht-radiative Desaktivierung ist üblicherweise ein Problem bei OLED-relevanten Übergangsmetallkomplexen mit unvollständig gefüllten inneren d-Orbitalen [42, 150, 152], vor allem im blauen Spektralbereich. Durch eine einfache Betrachtung lässt sich die untere Grenze der Aktivierungsenergie für die beiden Ir-Komplexe abschätzen. Dazu wird ein löschender Zustand **Q** mit der Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I}$ und einer nicht-radiativen Desaktivierungsrate $k_Q = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ eingeführt. Die Größe dieser Rate ist typisch für Desaktivierungen über Ligandenfeldzustände. [42, 150, 302] Damit erweitert sich Gl. 4.2 um einen Summanden im Nenner.

$$\Phi_{PL}(T) = \frac{k_I^r + k_{II}^r \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + k_{III}^r \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right)}{k_I + k_{II} \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + k_{III} \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right) + k_Q \exp\left(\frac{-\Delta E_{Q,I}}{k_B T}\right)} \quad (4.5)$$

Setzt man nun für die energetischen Aufspaltungen die radiativen und nicht-radiativen Raten die Werte für $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ aus Tab. 4.1 und 4.2 und $k_Q = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ein und variiert die Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I}$, so stellt man fest, dass erst bei Werten größer als $\Delta E_{Q,I} \approx 4300 \text{ cm}^{-1}$ keine signifikante Abweichung des simulierten Verlaufs der Quantenausbeute nach Gl. 4.5 und den experimentellen Daten (siehe Abb. 4.9) zu beobachten ist. Für $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ in PMMA (siehe Tab. 4.4) erhält man durch ein analoges Vorgehen einen minimalen Wert für die Aktivierungsenergie von ebenfalls etwa $\Delta E_{Q,I} \approx 4300 \text{ cm}^{-1}$. Die Ligandenfeldaufspaltung beträgt somit bei $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ mindestens 24000 cm^{-1} und bei $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ mindestens 26200 cm^{-1} . Diese Werte liegen im Bereich der von Thompson et. al. ermittelten Ligandenfeldaufspaltungen für eine Serie von Ir-Komplexen. [42].

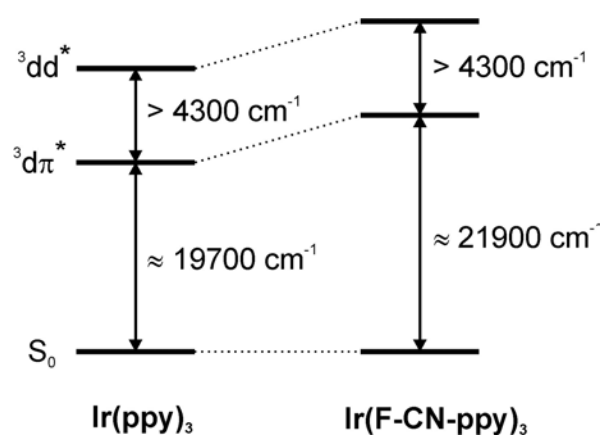


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung der für die Emission von Ir(ppy)₃ und Ir(F-CN-ppy)₃ relevanten Zustände.

Abb. 4.13 zeigt eine schematische Darstellung der relevanten energetischen Zustände. Die Substitution durch Fluor und Cyanid am Phenyl-Ring der Liganden führt zu einer Destabilisierung des HOMOs und damit zu einer Blauverschiebung der Emission. Durch die große Ligandenfeldstärke des (substituierten) ppy-Liganden ist die thermische Besetzung der löschenden dd*-Zustände trotz der Blauverschiebung der Emission vernachlässigbar.

5 Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe

Die Entwicklung von Emittern im blauen Spektralbereich mit hohen Photolumineszenz-Quantenausbeuten bei Umgebungstemperatur stellt eine besondere Herausforderung dar. Im vorhergehenden Kapitel wurde der blau(-grün) emittierende Komplex $\text{Ir}(\text{F-CN-ppy})_3$ vorgestellt. Diese Verbindung zeichnet sich durch eine Quantenausbeute von annähernd 100 % bis hin zu Temperaturen von 370 K aus. Des Weiteren sind Komplexe wie $\text{Ir}(4,6\text{-dFppy})_2(\text{pic})$ (auch bekannt unter der Abkürzung FIrpic) [297, 303, 304] oder weitere fluorierte $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ -Derivate [305] bekannt, die ebenfalls – zumindest bis Umgebungstemperatur – hohe Quantenausbeuten zeigen. Den genannten Ir(III)-Komplexen ist gemeinsam, dass die chromophoren Liganden auf Phenylpyridinyl-Derivaten basieren.

Andere cyclometallierte Ir(III)-Komplexe mit beispielsweise Phenylpyrazolyl- (ppz) oder Phenyltriazolyl-Liganden und dessen Derivate weisen zwar oftmals hohe Quantenausbeuten bei kryogenen Temperaturen auf, bei Umgebungstemperatur wird die Emission jedoch mit zunehmender Triplett-Energie meist weitgehend durch thermisch aktivierte Löschprozesse unterdrückt. [165, 172, 306] Als Beispiel sei hier der tiefblau emittierende Komplex $\text{Ir}(\text{ppz})_3$ genannt. [172, 255] Die Emissionslöschung bei höheren Temperaturen wird bei dieser Verbindung mit einer thermischen Besetzung von Ligandenfeldzuständen in Verbindung mit einem Ir-N-Bindungsbruch begründet. Der Bruch dieser Metall-Ligand-Bindung führt zur Ausbildung eines trigonal-bipyramidalen Komplexes. [42, 170] Damit verbunden kommt es zu einer Torsion der Pyrazolyl-Gruppe eines Liganden und dadurch zu einer energetischen Absenkung des löschenden Zustands. [170]

Ein Ansatz zur Vermeidung eines Bindungsbruchs an sich oder zumindest der Torsion eines Liganden nach einem Bindungsbruch besteht in der Erhöhung der Rigidität der Liganden. Diese kann durch eine Verbrückung der einzelnen Ligandengruppen reali-

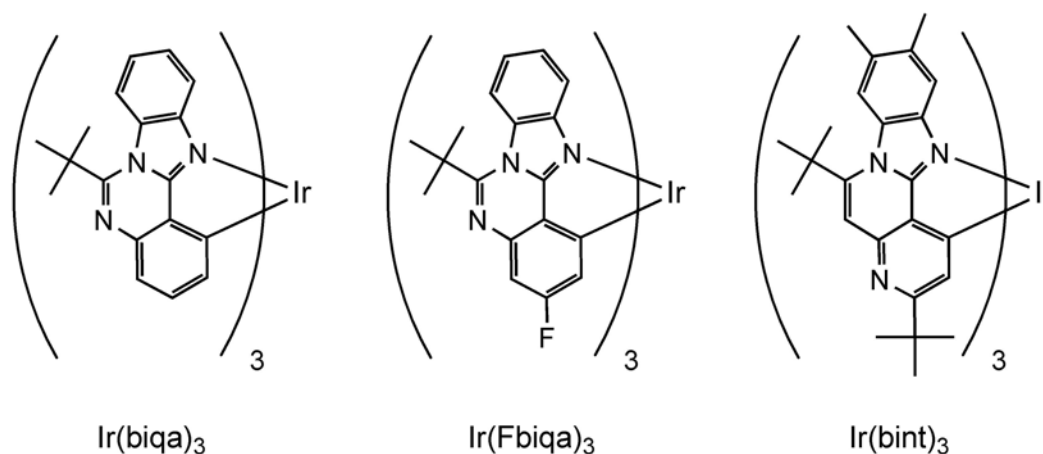


Abbildung 5.1: Strukturformeln.

siert werden. Ein Kandidat als Ligand stellt Benzimidazo[1,2-*c*]chinazolin [307] dar. Auf dieser Verbindung basieren die im Folgenden diskutierten Komplexe Tris(8-*tert*-butylbenzimidazo[1,2-*c*]chinazolin)iridium ($\text{Ir}(\text{biq})_3$), Tris(5-fluor-8-*tert*-butylbenzimidazo[1,2-*c*]chinazolin)iridium ($\text{Ir}(\text{Fbiq})_3$) und Tris(5',6'-methylbenzimidazo[1,2-*c*](5,8-*tert*-butyl-naphthyridin))iridium ($\text{Ir}(\text{bint})_3$) (vgl. [308, 309]). Abb. 5.1 zeigt die entsprechenden Strukturformeln.

Die oktaedrisch koordinierten homoleptischen Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe stellen potentielle blau(-grün) emittierende Materialien für OLED-Anwendungen dar. Im Rahmen dieser Arbeit werden photophysikalische Eigenschaften der drei Verbindungen untersucht. Besonderes Augenmerk wird dabei auf das Temperaturverhalten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer in Verbindung mit den Einflüssen der direkten Komplexumgebung gelegt.

5.1 Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Ir}(\text{biq})_3$

5.1.1 Spektroskopische Einführung

Abb. 5.2 zeigt Absorptions- und Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biq})_3$ in MeTHF (2-Methyltetrahydrofuran) bei Umgebungstemperatur und 77 K. Die auftretenden Absorptionsbanden können unterschiedlichen Übergangstypen zugeordnet werden. Die dabei vorgenommene Klassifizierung erfolgt analog zu $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (vgl. Kap. 4.1.1). Unterhalb von etwa 320 nm lässt sich eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 253 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8.4 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und einer Schulter bei $\lambda = 291 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4.0 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachten. Dieser Bande werden spinerlaubte $\pi - \pi^*$ -Übergänge des Liganden zuge-

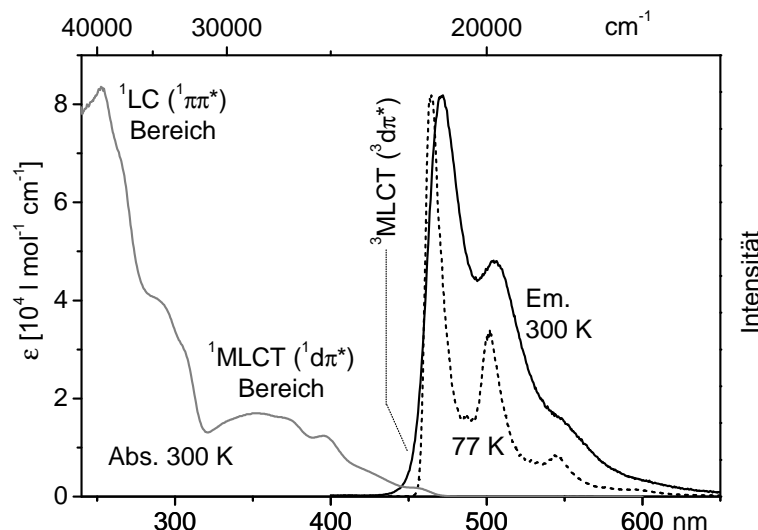


Abbildung 5.2: Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei Umgebungstemperatur und 77 K. Die Emissionsspektren wurden unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$ aufgezeichnet.

ordnet, also Übergänge zwischen ligandenzentrierten ^1LC -Zuständen und dem elektronischen Grundzustand S_0 . Es folgt eine Bande bei niedrigerer Energie mit einem Maximum bei 352 nm ($\epsilon = 1.7 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Im Bereich dieser Bande liegen spinerlaubte $d - \pi^*$ -Übergänge, die aus Übergängen zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen resultieren. Auf der niederenergetischen Seite des Absorptionsspektrums befindet sich im Überlappungsbereich zwischen Absorption und Emission eine Schulter bei 456 nm ($\epsilon = 1.7 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). In diesem Bereich liegen Übergänge aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in $^3\text{MLCT}$ -Zustände. Diese Übergänge sind eigentlich spinverboten. Allerdings weisen die Extinktionskoeffizienten mit Werten im Bereich von etwa 10^3 auf eine mäßige Erlaubtheit hin, die auf eine signifikante Zumischung von Singulett-Charakter durch Spin-Bahn-Kopplung aus energetisch höher liegenden Zuständen hindeutet.

Weiterhin sind in Abb. 5.2 die Emissionsspektren bei Umgebungstemperatur und 77 K abgebildet. Bei Umgebungstemperatur zeigt sich eine mäßig strukturierte Emission mit einem Maximum bei $\lambda = 471 \text{ nm}$ und einem Nebenmaximum bei $\lambda = 505 \text{ nm}$. Die energetische Differenz zwischen diesen beiden Banden beträgt etwa 1400 cm^{-1} , eine Energie, der typischerweise Intra-Ligand-Schwingungen zugeschrieben werden. Die Emissionsbande bei $\lambda = 505 \text{ nm}$ resultiert aus einer Überlagerung von Schwingungen. (vgl. [76, 89, 208, 249, 250]) Durch Abkühlen der Probe auf 77 K verschmälern und ver-

	MeTHF	EtOH/MeOH (4:1)	PMMA
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	471	471	470
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	10	2.5	52
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	0.19	0.07	$\approx 0.8^a$
$k^r(300\text{ K})$ [s ⁻¹]	5×10^5	4×10^5	$\approx 6 \times 10^5$
$k^{nr}(300\text{ K})$ [s ⁻¹]	4.7×10^6	14×10^6	$\approx 6 \times 10^5$
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	464	463	467
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	97	98	98
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	2.3	2.6	2.8
$k^r(77\text{ K})$ [s ⁻¹]	4.2×10^5	3.8×10^5	3.6×10^5
$k^{nr}(77\text{ K})$ [s ⁻¹]	13×10^3	8×10^3	7×10^3

Tabelle 5.1: Photophysikalische Emissionsdaten von Ir(biq)₃ in MeTHF, EtOH/MeOH (4:1) und PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K.

^aDas Abklingverhalten ist nicht monoexponentiell, die Abklingkurve wurde biexponentiell angepasst und ein Mittelwert gemäß Gl. 4.4 gebildet.

schieben sich die Emissionsbanden leicht. Das Emissionsmaximum erscheint bei 464 nm und das Nebenmaximum bei 501 nm.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in entgaster MeTHF-Lösung bei Umgebungstemperatur wurde zu $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = (10 \pm 2)\%$ bestimmt. Die zugehörige Emissionslebensdauer beträgt $\tau(300\text{ K}) = 0.19\text{ }\mu\text{s}$. Bei 77 K hingegen wurde eine Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = (97 \pm 3)\%$ bei einer Lebensdauer von $\tau(77\text{ K}) = 2.3\text{ }\mu\text{s}$ gemessen. Aus diesen Daten ergeben sich gemäß Gl. 2.2 die radiative und nicht-radiativen Desaktivierungsraten. (siehe Tab. 5.1). Die radiativen Raten sind bei Umgebungstemperatur und 77 K nahezu identisch, wohingegen die nicht-radiative Rate zur Raumtemperatur hin um mehr als zwei Größenordnungen ansteigt. Dieses Phänomen wird in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert.

Außerdem wurde Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH (Ethanol/Methanol-Gemisch im Volumenverhältniss 4:1) und in PMMA untersucht. Photophysikalische Daten bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Die Werte sind im Vergleich zu MeTHF als Matrix/Lösungsmittel annähernd gleich. Eine Ausnahme stellen die Quantenausbeuten und damit verbunden die nicht-radiativen Raten bei Umgebungstemperatur dar. Ir(biq)₃ zeigt in PMMA mit $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 52\%$ eine deutlich höhere

Quantenausbeute als in MeTHF oder EtOH/MeOH. Auf dieses matrixabhängige Verhalten wird in Kap. 5.1.5 und in Kap. 5.1.6 näher eingegangen.

5.1.2 Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute und der Lebensdauer, Triplett-Emission

In diesem Abschnitt werden photophysikalischen Eigenschaften des emittierenden Triplets sowie das Quenchverhalten von $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ in MeTHF untersucht. Hochaufgelöste Spektren konnten für $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ nicht gewonnen werden. Deshalb werden zur Bestimmung der relevanten Parameter indirekte Methoden unter Zuhilfenahme der Temperaturabhängigkeiten der Emissionslebensdauer, der Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie der Emissionsspektren herangezogen.

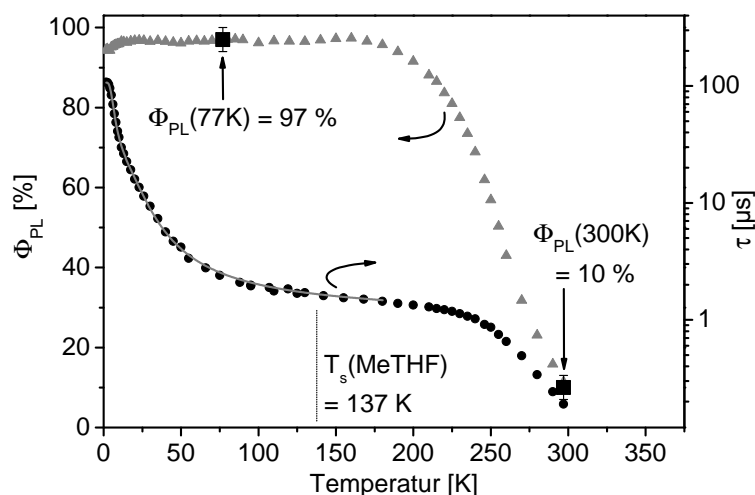


Abbildung 5.3: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Messungen erfolgten in entgaster bzw. gefrorener MeTHF-Lösung. Die Anregungswellenlänge bei den Lebensdauer-messungen betrug $\lambda_{exc} = 355$ nm, die Detektionswellenlänge lag bei $\lambda_{det} = 470$ nm. Die Abklingkurven zeigen ein monoexponentielles Verhalten im gesamten Temperaturbereich. Die Fit-Kurve (durchgezogene Linie) resultiert aus einer Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus. Die Anregungswellenlänge bei den Photolumineszenz-Quantenausbeute-Messungen betrug $\lambda_{exc} = 372$ nm. Die experimentell ermittelten relativen integralen Emissionsintensitäten wurden mit Hilfe der absolut gemessenen Quantenausbeuten von $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = (10 \pm 2)\%$ und $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = (97 \pm 3)\%$ kalibriert.

Abb. 5.3 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der Emissionslebensdauer und der Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in MeTHF. Die Emissionslebensdauern von Ir(biq)₃ in MeTHF wurden im Temperaturbereich von $1.5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ bestimmt. Die Anregung erfolgte in die ¹MLCT-Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda = 372\text{ nm}$. Das Abklingverhalten ist im gesamten Temperaturbereich monoexponentiell. Der Temperaturverlauf der Emissionslebensdauer zeigt bei Temperaturen unterhalb von 3 K ein Plateau mit einem Wert von $107\text{ }\mu\text{s}$. Bei diesen Temperaturen ist ausschließlich Triplett-Untersubzustand **I** besetzt. Deshalb kann die gemessene Lebensdauer von $107\text{ }\mu\text{s}$ direkt dem Triplett-Unterniveau **I** zugeordnet werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Lebensdauer, bedingt durch die thermische Besetzung der kurzlebigeren energetisch höher liegenden Triplett-Unterniveaus **II** und **III** ab. Ab einer Temperatur von etwa 180 K fällt die Lebensdauer von etwa $\tau(180\text{ K}) = 1.5\text{ }\mu\text{s}$ bis zur Umgebungstemperatur auf einen Wert von $\tau(300\text{ K}) = 0.19\text{ }\mu\text{s}$.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in MeTHF wurde im identischen Temperaturbereich wie die Emissionslebensdauer bestimmt. Die Anregungswellenlänge betrug ebenfalls $\lambda = 372\text{ nm}$. Der temperaturabhängige Verlauf der Quantenausbeute zeigt ein ausgeprägtes Plateau im Temperaturbereich von $13\text{ K} \leq T \leq 180\text{ K}$ mit einem Wert von etwa $\Phi_{PL} = 97\%$. Bei einer Temperaturerniedrigung von $T = 13\text{ K}$ auf $T = 1.5\text{ K}$ fällt Φ_{PL} geringfügig von $\Phi_{PL}(13\text{ K}) = 97\%$ auf $\Phi_{PL}(1.5\text{ K}) = 95\%$. Der Grund hierfür liegt in der individuellen Quantenausbeute der Triplett-Untersubzustände, die für den Untersubzustand **I** im Vergleich zu **II** und **III** niedriger ausfällt. Bei Temperaturen über $T = 180\text{ K}$ sinkt die Quantenausbeute mit zunehmender Temperatur von $\Phi_{PL}(180\text{ K}) = 97\%$ auf $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 10\%$ bei Umgebungstemperatur. Dieses Verhalten deutet auf eine thermisch aktivierte Besetzung eines quencheden Zustands hin (siehe unten).

Wichtige Eigenschaften des emittierenden Triplett-Zustands, bzw. der Triplett-Untersubzustände, von Ir(biq)₃ in MeTHF können analog zu Kap. 4.1.3 aus der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer bestimmt werden. Im Temperaturbereich von 1.5 K bis etwa 180 K lässt sich das Emissionsverhalten durch die Eigenschaften der drei Triplett-Untersubzustände beschreiben. Die Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer in diesem Temperaturbereich ergibt die Nullfeldaufspaltungsparameter von $\Delta E_{II,I} = 14\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 78\text{ cm}^{-1}$ und die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus von $\tau_I = 107\text{ }\mu\text{s}$, $\tau_{II} = 5.6\text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 0.36\text{ }\mu\text{s}$. Der Parameter $\Delta E_{III,I}$ stellt die Gesamt nullfeldaufspaltung dar und kann zur Beurteilung des Charakters des tiefsten Triplets herangezogen werden.

Mit einem Wert von $\Delta E_{III,I} = 78 \text{ cm}^{-1}$ lässt sich der emittierende Triplett als $^3\text{MLCT}$ klassifizieren. [33, 76, 127]

5.1.3 Thermisch aktiviertes Löschen, individuelle Ratenkonstanten

Die Emissionseigenschaften von $\text{Ir}(\text{biqu})_3$ in MeTHF werden im Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$ durch den energetisch tiefstliegenden Triplett, bzw. den drei Triplett-Untersuständen beschrieben. Ab etwa $T = 180 \text{ K}$ wird die Emission mit steigender Temperatur zunehmend strahlungslos gelöscht. Zur Untersuchung dieses Phänomens werden im Folgenden die Temperaturgänge der radiativen und nicht-radiativen Raten betrachtet (siehe Abb. 5.4). Diese lassen sich aus den Daten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer nach Gl. 2.2 ableiten.

Die nicht-radiative Rate nimmt monoton von $k^{nr}(1.5 \text{ K}) = 5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ auf $k^{nr}(300 \text{ K}) = 4.7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ zu. Für $T < 180 \text{ K}$ ist sie im Vergleich zur radiativen Rate vernachlässigbar. Ab einer Temperatur von etwa 180 K steigt die nicht-radiative Rate stark an und dominiert die Gesamtdesaktivierungsrate bei Raumtemperatur. Der Temperaturverlauf der nicht-radiativen Rate kann mit Hilfe der drei Triplett-Untersustände und einem zusätzlich eingeführten löschenden Zustand **Q** beschrieben werden. Der allgemeine Ausdruck für den Temperaturgang der Gesamtdesaktivierungsrate eines thermalisierten Systems aus Gl. 3.25 kann somit für $i = I, II, III, Q$ wie folgt geschrieben werden:

$$k^{nr} = \frac{k_I^{nr} + k_{II}^{nr} \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + k_{III}^{nr} \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right) + k_Q \exp\left(\frac{-\Delta E_{Q,I}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\Delta E_{Q,I}}{k_B T}\right)} \quad (5.1)$$

Aus dem vorhergehenden Kap. 5.1.2 sind die Nullfeldaufspaltungsparameter $\Delta E_{II,I} = 14 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 78 \text{ cm}^{-1}$ bekannt. Außerdem kann die nicht-radiative Rate des Untersustands **I** bei $T = 1.5 \text{ K}$ direkt bestimmt werden ($k^{nr}(1.5 \text{ K}) = 5 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$), da analog zu Kap. 5.1.2 bei 1.5 K ausschließlich der Triplett-Untersustand **I** besetzt ist. Durch diese bekannten Werte reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 5.1 auf vier. Die Anpassung von Gl. 5.1 an die Daten der nicht-radiativen Rate in Abb. 5.4 ergibt neben den nicht-radiativen Raten der Triplett-Unterniveaus (siehe Tab. 5.2) die Aktivierungsenergie und die Desaktivierungsrate des löschenden Zustands:

$$\begin{aligned} \Delta E_{Q,I} &= 2350 \text{ cm}^{-1} \\ k_Q &= 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Die Rate von $k_Q = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ liegt im Bereich, der typisch ist für Desaktivierungen über Ligandenfeldzustände (dd^* -Zustände) (vgl. [42, 152, 158, 171, 310]).

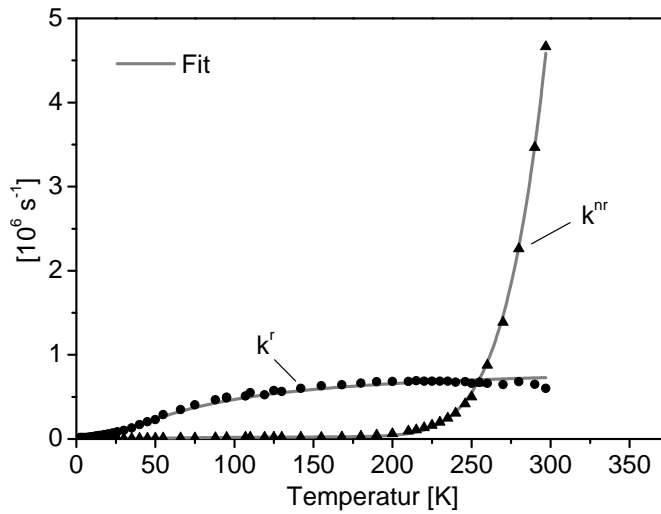


Abbildung 5.4: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von Ir(biq)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Raten ergeben sich aus den experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 5.3) gemäß Gl. 2.2.

Bei der Betrachtung des Verlaufs der radiativen Rate in Abb. 5.4 kann man einen monotonen Anstieg von $k^r(1.5 \text{ K}) = 8.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf $k^r(300 \text{ K}) = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ erkennen. Oberhalb von etwa 200 K verhält sich die radiative Rate nahezu konstant. Der Temperaturgang der radiativen Rate lässt sich mit Hilfe der drei Triplett-Unterzustände beschreiben. Die radiative Desaktivierungsrate des Zustands Q wird als vernachlässigbar klein angenommen. Die entsprechende Ratengleichung ergibt sich aus Gl. 3.25 zu:

$$k^r = \frac{k_I^r + k_{II}^r \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + k_{III}^r \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(\frac{-\Delta E_{II,I}}{k_B T}\right) + \exp\left(\frac{-\Delta E_{III,I}}{k_B T}\right)} \quad (5.2)$$

Da die energetischen Aufspaltungen $\Delta E_{II,I}$, $\Delta E_{III,I}$ bekannt sind (siehe oben) und die radiative Rate k_I^r von Triplett-Unterzustand I analog zur nicht-radiativen Rate k_I^{nr} direkt bestimmt werden kann, reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 5.2 auf zwei.

Die Ergebnisse der Fit-Prozeduren zur Bestimmung der energetischen Aufspaltungen, der radiativen und nicht-radiativen Raten und der Lebensdauern der beteiligten Zustände sowie die direkt ermittelten Werte für Triplett-Unterzustand I sind in Tab. 5.2 zusammengefasst. Die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände unterscheiden sich deutlich. Der Übergang von Unterzustand I in den elektronischen Grundzustand weist eine radiative Rate von lediglich $k_I^r = 8.8 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf. Unterzustand I besitzt somit fast ausschließlich Triplett-Charakter. Eine signifikante Singulett-Beimischung durch Spin-Bahn-Kopplung erfahren die Triplett-

Zustand i	I	II	III	Q
k_i^r [s^{-1}]	8.8×10^3	1.75×10^5	2.6×10^6	-
k_i^{nr} [s^{-1}]	5×10^2	5×10^3	1×10^5	1×10^{12}
k_i [s^{-1}]	9.3×10^3	1.8×10^5	2.7×10^6	1×10^{12}
τ_i	107 μs	5.6 μs	0.36 μs	≈ 1 ps
$\Phi_{PL}(i)$ [%]	95	97	97	-
$\Delta E_{i,I}$ [cm^{-1}]	-	14	78	2350

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der Ergebnisse von $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ in MeTHF. Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Unterszustände resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 180 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.3). Die radiativen und nicht-radiativen Raten sowie die Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I}$ wurden durch eine Anpassung der Gln. 5.2 bzw. 5.1 an die Daten aus Abb. 5.4 gewonnen.

Unterniveaus **II** und vor allem **III**. Im Vergleich zu k_I^r ist k_{II}^r etwa 20 mal und k_{III}^r etwa 300 mal so groß. Qualitativ ähnlich verhalten sich die nicht-radiativen Raten. Triplett-Unterszustand **I** zeigt bedingt durch den nahezu reinen Triplett-Charakter auch die kleinste nicht-radiative Rate, da die nicht-radiativen Prozesse (wie die radiativen) dem Spinverbot unterliegen. [40, 128, 290] Die nicht-radiative Rate von Unterszustand **II** beträgt etwa das 10-fache von Unterszustand **I**, die von Unterszustand **III** etwa das 200-fache. Damit fällt die Zunahme der nicht-radiativen Raten in der Reihe der Triplett-Unterszustände **I**, **II**, **III** weniger stark aus als die Zunahme der radiativen Raten. Dadurch kann auch der Anstieg der Quantenausbeute im Temperaturbereich von 1.5 K bis etwa 13 K in Abb. 5.3 erklärt werden. Die individuelle Quantenausbeute von Unterszustand **I** beträgt etwa 95 %, die der Unterszustände **II** und **III** liegt bei etwa 97 %. Die mit Abstand größte strahlungslose Desaktivierungsrate weist Ligandenfeldzustand **Q** auf. Die nicht-radiative Ratenkonstante ist mit $k_Q^{nr} = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ um etwa sechs Größenordnungen größer als k_{III}^r . Deshalb genügt eine relativ geringe thermische Besetzung von Zustand **Q**, um die Emission effektiv zu löschen. Bedingt durch die Aktivierungsenergie von $\Delta E_{Q,I} = 2350 \text{ cm}^{-1}$ ist die thermische Besetzung von **Q** bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar, und die Photolumineszenz-Quantenausbeute liegt bei nahezu 100 %. Dies gilt für Temperaturen unterhalb von etwa 180 K. Eine völlig andere Situation liegt bei Umgebungstemperatur vor. Hier dominiert der thermisch aktivierte

strahlungslose Prozess $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{0}$ die Desaktivierung des angeregten Zustands. Die Quantenausbeute beträgt entsprechend nur noch etwa 10 %.

5.1.4 Emissionsspektren

Abb. 5.5 zeigt Emissionsspektren bei unterschiedlichen ausgewählten Temperaturen im Bereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Die Anregung erfolgte in die $^1\text{MLCT}$ -Bande bei einer Wellenlänge von $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$. Das Spektrum bei 1.5 K zeigt ein Maximum bei $\bar{\nu} = 21190 \text{ cm}^{-1}$ und ein Nebenmaximum bei $\bar{\nu} = 19960 \text{ cm}^{-1}$, die Emissionsbanden sind relativ breit. Außerdem treten im Spektrum bei $T = 1.5 \text{ K}$ im Vergleich zu den Spektren bei höheren Temperaturen deutlich intensivere Schwingungsseitenbanden auf. Dieses Verhalten wird spin-vibronischer Kopplung (Herzberg-Teller-Kopplung) zugeordnet. Ist der elektronische Übergang aus einem Zustand in den Grundzustand verboten, so kann durch Kopplung geeigneter Schwingungen Übergangserlaubtheit gewonnen werden. Durch diesen Mechanismus erfahren die entsprechenden Schwingungssatelliten im Vergleich zu den Franck-Condon-Übergängen einen Intensitätszuwachs. [41, 76, 89, 143, 204, 209, 210]

Bei höheren Temperaturen werden die Triplett-Unterzustände **II** und **III** thermisch besetzt. Die Übergänge aus diesen Zuständen in den elektronischen Grundzustand zeichnen sich durch eine deutlich höhere Übergangserlaubtheit als der Übergang $\mathbf{I} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) aus. Dementsprechend stammt der überwiegende Anteil der Emission aus Franck-Condon-Übergängen. [76, 89, 143, 204, 210] Besonders deutlich wird dies durch den Intensitätsgewinn der Bande im Bereich der elektronischen Ursprünge bei $\bar{\nu} = 21190 \text{ cm}^{-1}$.

Im Temperaturbereich von etwa $15 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$ treten leichte thermisch bedingte Verbreiterungen auf. Außerdem ist eine geringfügige Intensitätszunahme der Schwingungsseitenbanden mit den Maxima bei $\bar{\nu} = 19950 \text{ cm}^{-1}$ und $\bar{\nu} = 18350 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Ein Grund hierfür könnte eine Zunahme der Huang-Rhys-Parameter aufgrund einer mit zunehmender Temperatur weicher werdenden Matrix sein (vgl. [311]). Durch die Abnahme der Rigidität mit steigender Temperatur werden ausgeprägtere Veränderungen der Kernkoordinaten zwischen Grund- und angeregtem Zustand möglich. Dadurch nehmen die Huang-Rhys-Parameter zu, und die Schwingungsseitenbanden gewinnen an Intensität. Ein weiterer Grund für die Intensitätszunahme der Schwingungsseitenbande könnte an unterschiedlichen Emissionseigenschaften der Triplett-Unterzustände **II** und **III** liegen. Im Temperaturbereich von $15 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$ ändern sich die Besetzungszahlen der Unterzustände. Während die relative Besetzungszahl von Triplett-Unterzustand **II** ab etwa 40 K nahezu konstant bleibt, steigt die rela-

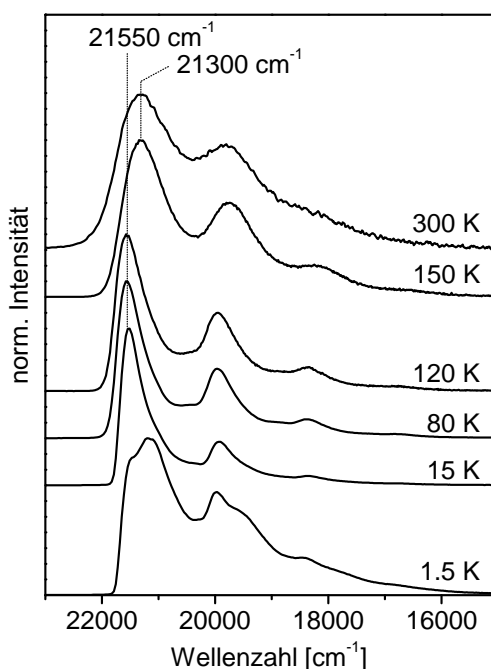


Abbildung 5.5: Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei einer Temperaturerhöhung von etwa 120 K auf 150 K zeigt sich eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 250 cm^{-1} .

tive Besetzungszahl von Triplett-Unterzustand **III** bis Raumtemperatur kontinuierlich an. Besonders stark ist diese Zunahme im Bereich von $20 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ausgeprägt. Da der Übergang **III**→**0** die höchste Erlaubtheit besitzt, dominiert mit steigender Temperatur zunehmend die Emission aus Unterzustand **III** die Spektren.

Eine deutliche Änderung in den Spektren lässt sich bei Temperaturen zwischen 120 K und 150 K beobachten. Hier kommt es zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 250 cm^{-1} . Bei Temperaturen oberhalb von 150 K bzw. unterhalb von 120 K (bis etwa 15 K, siehe oben) bleibt das Emissionsmaximum konstant bei $\bar{\nu} = 21550 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\bar{\nu} = 21300 \text{ cm}^{-1}$. Im Temperaturbereich $120 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$, in dem die Rotverschiebung stattfindet, liegt bei $T = 137 \text{ K}$ der Phasenübergang festflüssig von MeTHF [312]. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt von MeTHF sind in der flüssigen Lösung Geometrieänderungen zwischen dem elektronischen Grundzustand und dem angeregten Zustand möglich. Eine Relaxation der Komplexstruktur bzw. der Solvathülle im angeregten Zustand führt zu einer Veränderung und Verschiebung der Potentialkurven von Grund- und angeregtem Zustand und damit verbunden zu einer Verschiebung der Übergangsenergie bzw. des Emissionsmaximums. In der gefrorenen Lösung kann die Geometrie des Komplexes nicht stark relaxieren, die

Grundzustandsgeometrie bleibt erhalten. Des Weiteren kann eine Relaxation der im angeregten Zustand veränderten Polarisierung der Solvathülle nicht stattfinden. Das Phänomen, dass die Emission in Lösung im Vergleich zur festen Umgebung rotverschoben erscheint, ist unter dem Begriff Rigidochromie bekannt (vgl. [310, 313–316]). Es sei hier angemerkt, dass der Phasenübergang von MeTHF zwar auf die Emissionsspektren Einfluss hat, die Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie die Emissionslebensdauer zeigen sich jedoch hiervon nicht betroffen.

5.1.5 Emissionsverhalten von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH

Im Folgenden werden die Triplett-Eigenschaften und das Emissionslöschverhalten von Ir(biq)₃ in zwei weiteren Matrizen untersucht, zum einen in einem 4:1(v:v) Ethanol/Methanol-Gemisch und zum anderen in einem Polymerfilm (PMMA). Die experimentelle Vorgehensweise und die Auswertungen erfolgten analog zu Ir(biq)₃ in MeTHF (siehe oben) und werden deshalb verkürzt dargestellt.

In Abb. 5.6 sind die Temperaturabhängigkeiten der Emissionslebensdauer und der Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH im Temperaturbereich von $1.5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ gezeigt. Die Abklingkurven sind im gesamten Temperaturbereich monoexponentiell. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 3 K beträgt die Emissionslebensdauer 113 μs . Diese Lebensdauer entspricht der Lebensdauer von Triplett-Untersubstanz **I**. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Emissionslebensdauer aufgrund der thermischen Besetzung der Triplett-Untersubstanzen **I** und **II** kontinuierlich ab. Ab einer Temperatur von etwa 150 K bis zur Raumtemperatur ist ein starker Rückgang der Emissionslebensdauer zu beobachten. Im Temperaturbereich von 1.5 K bis etwa 140 K kann die Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer mit Hilfe der drei Triplett-Untersubstanzen gemäß Gl. 4.1 beschrieben werden. Es ergeben sich daraus die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterniveaus sowie deren Lebensdauern (siehe Tab. 5.3).

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH zeigt unterhalb von etwa 3 K ein Plateau bei 96 %. Im Bereich von 3 K bis 10 K steigt die Quantenausbeute auf 98 % an und hält diesen Wert bis zu einer Temperatur von etwa 150 K. Bei weiterer Temperaturerhöhung fällt die Quantenausbeute auf einen Wert von 2.5 % bei 300 K. Aus den Daten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer wurden nach Gl. 2.2 die Temperaturgänge der radiativen und nicht-radiativen Raten errechnet (siehe Abb. 5.7). Die Anpassungen von Gl. 5.2 an die Daten der radiativen und der nicht-radiativen Raten im Temperaturbe-

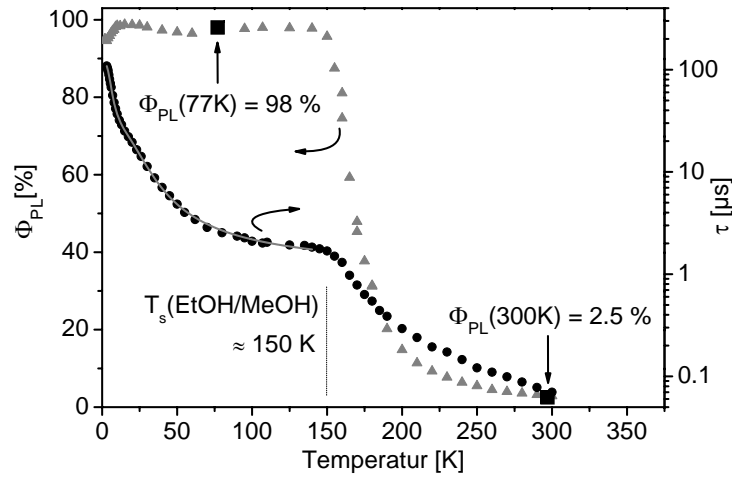


Abbildung 5.6: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$). Die Abklingkurven wurden bei $\lambda_{det} = 470 \text{ nm}$ detektiert (Anregung bei $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$). Die Fit-Kurve (durchgezogene Linie) resultiert aus einer Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus. Die Quantenausbeutewerte von $\Phi_{PL}(300 \text{ K}) = (2.5 \pm 1) \%$ bei bzw. $\Phi_{PL}(77 \text{ K}) = (98 \pm 2) \%$ wurden absolut bestimmt. Diese Werte dienen zur Kalibrierung der relativen Emissionsintensitäten. Der Schmelzpunkt von EtOH/MeOH wird bei etwa 150 K angenommen (vgl. [317]).

reich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ liefern die individuellen Ratenkonstanten der Triplett-Unterszustände **I**, **II**, **III**. Die Fit-Ergebnisse sind in Tab. 5.3 aufgeführt.

Ab einer Temperatur von etwa 150 K bis zur Umgebungstemperatur steigt die nicht-radiative Rate in erster Näherung linear an. Parallel dazu weicht der Temperaturgang der radiativen Rate vom durch Gl. 5.2 berechneten Verlauf ab.¹¹ Ab etwa 200 K bis Umgebungstemperatur verhält sich die radiative Rate im Rahmen der Messgenauigkeit konstant bei einem Wert von $k^r = 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Das Temperaturverhalten der Ratenkonstanten im Temperaturbereich von $170 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ kann, im Gegensatz zu $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in MeTHF, nicht quantitativ beschrieben werden.

Die Triplett-Unterszustände zeigen deutlich unterschiedliche radiative und nicht-radiative Ratenkonstanten. Während Unterszustand **I** mit einer Lebensdauer von $113 \mu\text{s}$ einen nahezu reinen Triplett darstellt, erfahren Unterszustand **II** mit einer Lebensdauer von $\tau_{II} = 7.4 \mu\text{s}$ und vor allem Unterszustand **III** mit $\tau_{III} = 0.36 \mu\text{s}$ eine signifi-

¹¹Die rechnerische Fortsetzung der Fit-Kurve in Abb. 5.7 ist im Temperaturbereich von $170 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ durch eine gestrichelte Linie dargestellt.

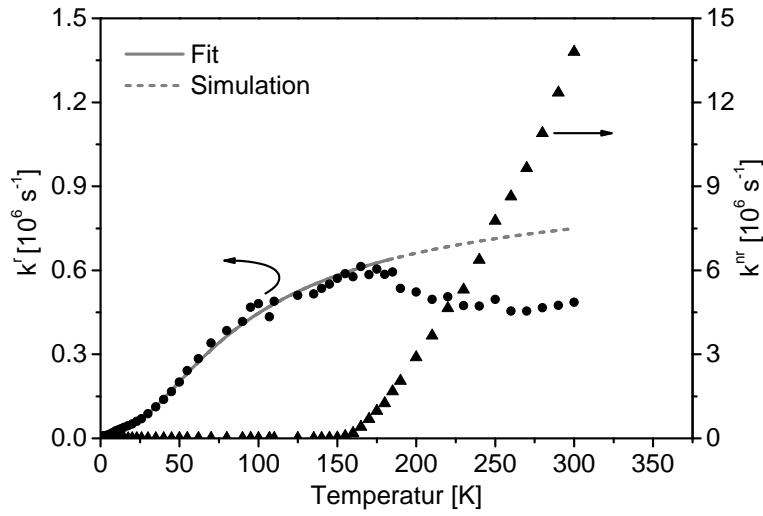


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH. ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Raten wurden mit Hilfe von Gl. 2.2 aus den Temperaturabhängigkeiten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 5.3) errechnet. Die durchgezogene Linie stellt die Fit-Kurve gemäß Gl. 5.2 dar. Die gestrichelte Linie ist die rechnerische Fortsetzung der Fit-Kurve im Temperaturbereich von $170 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. In diesem Temperaturbereich weichen die experimentellen Daten von den vorhergesagten Werten mit steigender Temperatur zunehmend ab.

Zustand i	I	II	III
$k_i^r [\text{s}^{-1}]$	8.5×10^3	1.33×10^5	2.7×10^6
$k_i^{nr} [\text{s}^{-1}]$	3×10^2	2×10^3	7×10^4
$k_i [\text{s}^{-1}]$	8.8×10^3	1.35×10^5	2.8×10^6
$\tau_i [\mu \text{ s}]$	113	7.4	0.36
$\Phi_{PL}(i) [\%]$	96	98	98
$\Delta E_{i,I} [\text{cm}^{-1}]$	-	12	81

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH. Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Unterkomplexe resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.6). Die radiativen und nicht-radiativen Raten wurden durch eine Anpassung der Gl. 5.2 an die Daten aus Abb. 5.7 im Temperaturbereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 140 \text{ K}$ gewonnen.

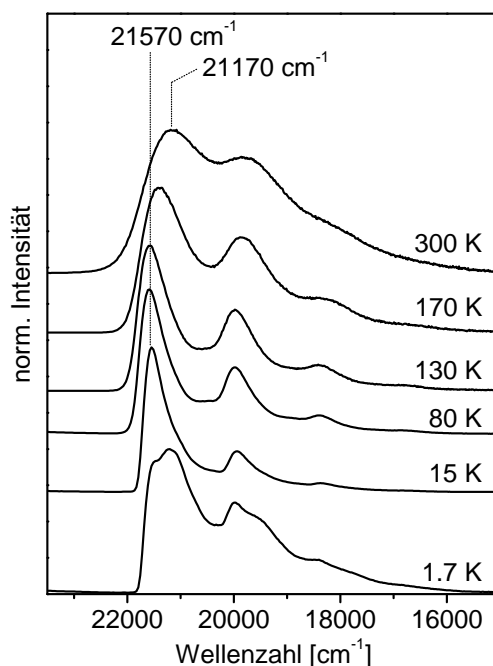


Abbildung 5.8: Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen. Im Bereich des Phasenübergangs der Matrix zeigt sich bei einer Temperaturerhöhung von etwa 120 K auf 150 K eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 250 cm^{-1} . Bei einer weiteren Temperaturzunahme bis Umgebungstemperatur verschiebt sich das Maximum um weitere 150 cm^{-1} zu niedrigerer Energie.

kante Beimischung von Singulett-Charakter durch Spin-Bahn-Kopplung. Die Desaktivierungsraten der drei Triplett-Unterzustände sind fast ausschließlich radiativ, da die nicht-radiativen Raten um jeweils etwa zwei Größenordnungen kleiner sind als die radiativen Raten der Unterzustände.

Abb. 5.8 zeigt Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH bei unterschiedlichen ausgewählten Temperaturen im Bereich von $1.7 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$. Bei tiefen Temperaturen ($T \leq 15 \text{ K}$) treten neben Franck-Condon-Moden niederenergetische Herzberg-Teller-Moden auf. Diese führen zu einer Veränderung der Bandenstruktur der Emissionsspektren, die sich durch eine geringe Rotverschiebung sowie das Auftreten von zusätzlichen Schultern ausdrückt. Im Temperaturbereich von etwa 15 K bis 130 K zeigen die Emissionsspektren ein Maximum bei $\bar{\nu} = 21570 \text{ cm}^{-1}$ und ein Nebenmaximum bei $\bar{\nu} = 19970 \text{ cm}^{-1}$. Ab einer Temperatur von etwa 130 K tritt eine zunehmende Rotverschiebung des Emissionsmaximums mit steigender Temperatur ein. Bei Umgebungstemperatur erscheint das Maximum bei $\bar{\nu} = 21170 \text{ cm}^{-1}$ und somit im Vergleich

zum Spektrum bei 130 K um 400 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben. Außerdem erfahren die Spektren bei steigender Temperatur eine thermische Verbreiterung.

5.1.6 Emissionsverhalten von Ir(biq)₃ in PMMA

Neben MeTHF und EtOH/MeOH wurden photophysikalische Eigenschaften von Ir(biq)₃ in einer polymeren PMMA-Matrix bestimmt. Die Untersuchungen wurden an einem durch ein Spin-Coating-Verfahren hergestellten Film durchgeführt. Die Emittierkonzentration im PMMA-Film lag deutlich unterhalb von 1 Gew.%. Als experimentelle Daten wurden, ebenfalls wie bei den anderen beiden Matrizen MeTHF und EtOH/MeOH, das Abklingverhalten, die Photolumineszenz-Quantenausbeute und die Emissionsspektren in Abhängigkeit von der Temperatur aufgezeichnet. Durch die Verwendung von PMMA konnte der untersuchte Bereich zu höheren Temperaturen auf $1.8\text{ K} \leq T \leq 370\text{ K}$ erweitert werden.

In Abb. 5.9 ist das Abklingverhalten bei verschiedenen ausgewählten Temperaturen dargestellt. Bei tiefster Temperatur ($T = 1.8\text{ K}$) zeigt sich ein monoexponentielles Abklingen mit einer Lebensdauer von $\tau(1.8\text{ K}) = 111\text{ }\mu\text{s}$. Die Abklingkurven weichen mit zunehmender Temperatur bis etwa 30 K geringfügig vom monoexponentiellen Verlauf ab und gehen ab etwa 60 K wieder in diesen über. Bis zu einer Temperatur von ungefähr

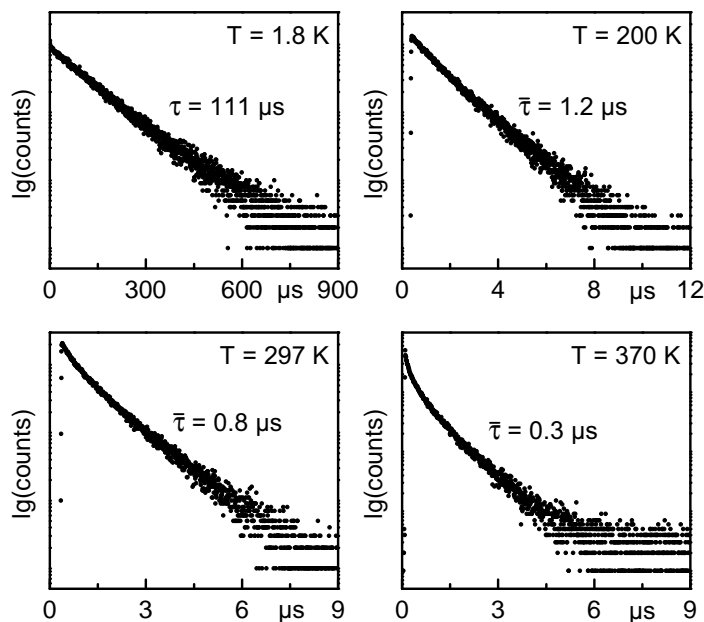


Abbildung 5.9: Abklingverhalten der Emission von Ir(biq)₃ in PMMA ($c \ll 1\text{ Gew.}\%$) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{exc} = 355\text{ nm}$, die Detektion bei $\lambda_{det} = 470\text{ nm}$.

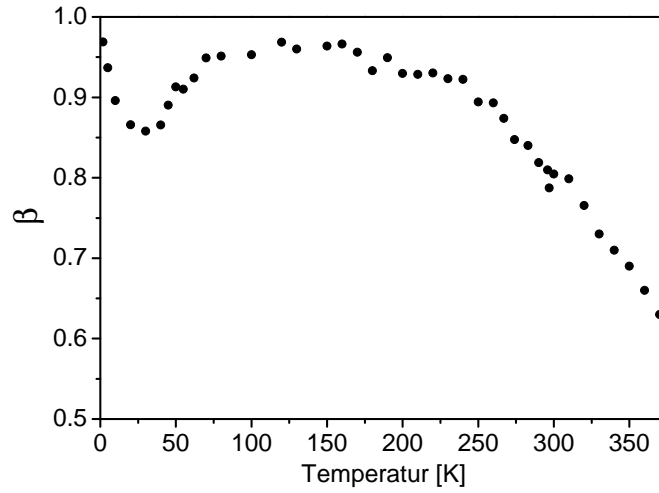


Abbildung 5.10: β -Werte aus den Anpassungen gemäß Gl. 5.3 an die Abklingkurven von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA im gesamten analysierten Temperaturbereich.

220 K verhalten sich die Abklingkurven monoexponentiell. Wird die Temperatur weiter gesteigert, tritt bis 370 K eine zunehmende Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten auf.

Eine quantitative Auswertung der Abklingkurven bezüglich der Emissionslebensdauern ist auf zwei unterschiedliche Weisen möglich. Zum einen können die Abklingkurven mittels (mehrerer) Exponentialfunktionen nach Gl. 4.3 genähert und eine mittlere Emissionslebensdauer gemäß Gl. 4.4 bestimmt werden (siehe Kap. 4.2.3). Zum anderen ist mit Hilfe einer *gedehnten* Exponentialfunktion ebenfalls der Verlauf einer Superposition von Exponentialfunktionen beschreibbar: [184, 318–324]

$$I(t) = I_0 \exp - \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \quad (5.3)$$

Die Funktion enthält den Parameter β , der Werte im Bereich von $0 < \beta \leq 1$ annehmen kann. Für $\beta = 1$ beschreibt Gl. 5.3 ein monoexponentielles Abklingen, d.h. es liegt nur eine diskrete Lebensdauer des Systems vor. Liegt eine Verteilung der individuellen Zeitkonstanten der Emittiermoleküle vor, so weichen die Abklingkurven vom monoexponentiellen Verhalten ab. Je stärker diese Abweichung ausfällt, desto breiter ist die Verteilung der Zeitkonstanten und desto kleinere Werte nimmt β an. Eine mittlere Emissionslebensdauer der Verteilung kann durch

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right) \quad (5.4)$$

mit

$$\Gamma(n) = \int_0^\infty x^{n-1} e^{-x} dx = \frac{1}{n} \prod_{m=1}^{\infty} \frac{(1 + \frac{1}{m})^n}{1 + \frac{n}{m}} \quad (5.5)$$

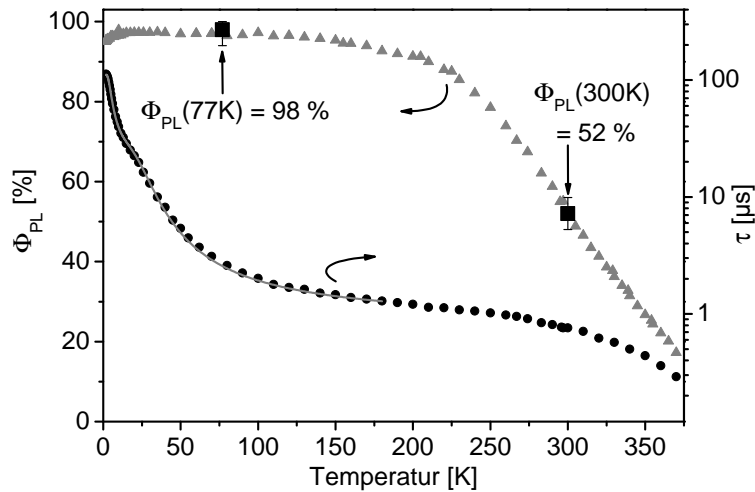


Abbildung 5.11: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von Ir(biq)₃ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%; $\Phi_{PL}(T)$: $\lambda_{exc} = 372$ nm; $\tau(T)$: $\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{det} = 470$ nm). Die Messungen wurden in N₂- bzw. He-Atmosphäre durchgeführt. Die Fit-Kurve (durchgezogene Linie) resultiert aus einer Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus. Die Quantenausbeutewerte von $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = (52 \pm 2)\%$ bzw. $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = (98 \pm 2)\%$ konnten absolut bestimmt werden. Mit Hilfe dieser Werte wurden die relativen Emissionsintensitäten kalibriert.

angegeben werden. Bei beiden vorgenannten Methoden zur Bestimmung einer (mittleren) Emissionslebensdauer wird davon ausgegangen, dass das Abweichen der Abklingkurven in den verschiedenen Temperaturbereichen aus einer Superposition der Emission verschiedener Spezies mit unterschiedlichen Emissionslebensdauern hervorgeht. Bei Temperaturen von etwa 30 K wird das nicht-monoexponentielle Abklingverhalten einer inhomogenen Verteilung von Einbaulagen, die sich durch individuelle Nullfeldaufspaltungen und Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus auszeichnen, zugeschrieben (vgl. Kap. 4.1.6 und [76, 208, 249, 252, 275]). Bei Temperaturen über etwa 220 K gilt ebenfalls die Annahme, dass die Emissionseigenschaften der Emitttermoleküle in PMMA unterschiedlich sind. In diesem Temperaturbereich zeichnen sich die Emittter durch unterschiedliches Emissionslöschverhalten aus. Im Gegensatz zur MeTHF-Matrix, in der durch einen Zustand **Q** mit diskreter Aktivierungsenergie und Desaktivierungsrate das Löschverhalten bestimmt ist, wird in der PMMA-Matrix von einer Verteilung der Aktivierungsenergien und Desaktivierungsraten ausgegangen. Dieses Modell wird in Kap. 5.4 genauer erläutert.

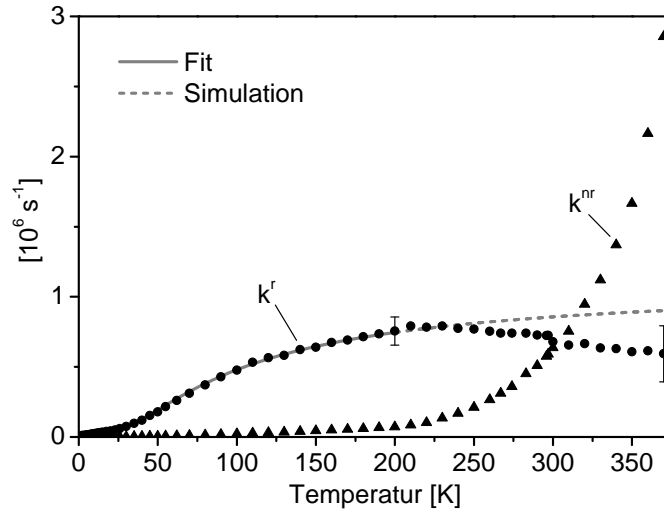


Abbildung 5.12: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%). Die Raten ergeben sich aus der experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 5.11) gemäß Gl. 2.2. Durch eine Anpassung von Gl. 5.2 an die beiden Messkurven im Temperaturbereich von $1.8 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ wurden die individuellen radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Untersätze bestimmt. Die gestrichelte Linie stellt eine rechnerische Fortsetzung der Fit-Kurve der radiativen Rate dar, die ab etwa 200 K eine zunehmende Abweichung von den experimentellen Werten zeigt.

Es hat sich gezeigt, dass die Mittelwertbildung aus einer Anpassung der Abklingkurven sowohl mittels mehrerer Exponentialfunktionen (Gl. 4.3) als auch mittels einer gedehnten Exponentialfunktion (Gl. 5.3) im Rahmen der Mess- und Fit-Genauigkeit nahezu gleiche Werte für die mittleren Lebensdauern liefert. Zusätzlich erhält man über das Fit-Verfahren mit einer gedehnten Exponentialfunktion durch den Parameter β eine Größe zur Bewertung der inhomogenen Verteilung der Lebensdauern. Abb. 5.10 zeigt den temperaturabhängigen Verlauf des Fit-Parameters β . Bei tiefen Temperaturen ($1.8 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$) weichen die Abklingkurven geringfügig vom monoexponentiellen Verhalten ab. β zeigt ein lokales Minimum bei etwa 30 K. Mit einem Wert von $\beta(30 \text{ K}) = 0.85$ fällt diese Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten moderat aus. Ab einer Temperatur von etwa 220 K zeigt sich erneut ein nicht-monoexponentielles Verhalten, das mit steigender Temperatur zunehmend ausgeprägter wird. β nimmt entsprechend immer kleinere Werte an und fällt auf $\beta(370 \text{ K}) = 0.63$.

Abb. 5.11 zeigt die Temperaturgänge der (mittleren) Lebensdauer und der Photolumineszenz-Quantenausbeute. Die Emissionslebensdauer beträgt bei tiefster Tempera-

Zustand i	I	II	III
k_i^r [s ⁻¹]	8.5×10^3	9.7×10^4	3.2×10^6
k_i^{nr} [s ⁻¹]	4×10^2	2.8×10^3	1.0×10^5
k_i [s ⁻¹]	9.0×10^3	1.0×10^5	3.3×10^6
τ_i [μ s]	111	10	0.3
$\Phi_{PL}(i)$ [%]	95	97	97
$\Delta E_{i,I}$ [cm ⁻¹]	-	11	86

Tabelle 5.4: Zusammenfassung der Fit-Ergebnisse von Ir(biq)₃ in PMMA. Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Unterszustände resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.8 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.11). Die radiativen und nicht-radiativen Raten wurden durch eine Anpassung von Gl. 5.2 an den Temperaturgang der entsprechenden Ratenkonstante im Bereich von $1.8 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ gewonnen (siehe Abb. 5.12).

tur $\tau(1.8 \text{ K}) = 111 \text{ μs}$ bei einer Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(1.8 \text{ K}) = 95 \%$. Die Lebensdauer nimmt aufgrund der Besetzung der kurzlebigeren Unterszustände **II** und **III** bis etwa 30 K stark ab und fällt bis 200 K auf einen Wert von $\tau(200 \text{ K}) = 1.2 \text{ μs}$. Parallel dazu steigt die Quantenausbeute im Temperaturbereich von 1.8 K bis etwa 15 K auf 98 % an und hält diesen Wert bis etwa 150 K. Im Bereich von 150 K bis 200 K geht sie leicht auf ungefähr $\Phi_{PL}(200 \text{ K}) = 90 \%$ zurück und fällt bei weiterer Temperaturerhöhung annähernd linear auf einen Wert von $\Phi_{PL}(370 \text{ K}) = 17 \%$. Die Emissionslebensdauer geht bis $T = 370 \text{ K}$ auf $\tau(370 \text{ K}) = 0.3 \text{ μs}$ zurück.

Im Temperaturbereich von 1.8 K bis etwa 150 K lässt sich das Verhalten der Emissionslebensdauer mit Hilfe der drei Unterszustände des emittierenden Triplett gemäß Gl. 4.1 beschreiben. Aus der Anpassung dieser Funktion an die experimentellen Daten erhält man die gesamte Nullfeldaufspaltung von $\Delta E_{III,I} = 86 \text{ cm}^{-1}$, die energetische Aufspaltung der Unterszustände **I** und **II** von $\Delta E_{II,I} = 11 \text{ cm}^{-1}$ sowie die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus $\tau_I = 111 \text{ μs}$, $\tau_{II} = 10 \text{ μs}$ und $\tau_{III} = 0.3 \text{ μs}$ (siehe auch Tab. 5.4).

Abb. 5.12 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten, die mit Hilfe von Gl. 2.2 aus den experimentellen Werten der Emissionslebensdauer und der Quantenausbeute errechnet wurden. Im Temperaturbereich von $1.8 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ können über eine Anpassung von Gl. 5.2 an die Daten der

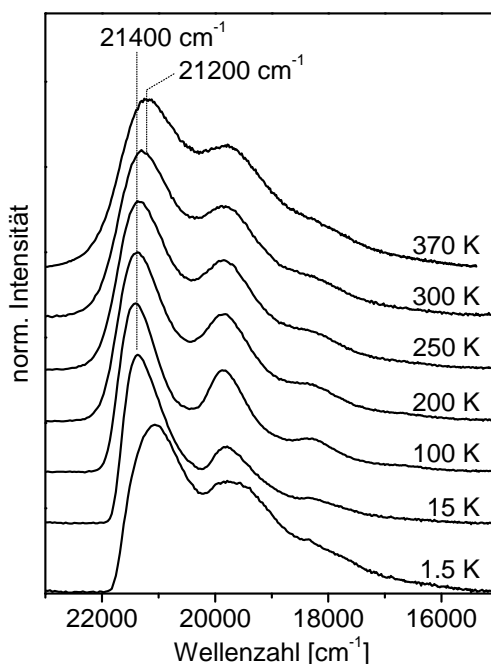


Abbildung 5.13: Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%) bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei einer Temperaturerhöhung von etwa 180 K auf 370 K zeigt sich eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 200 cm^{-1} .

radiativen und nicht-radiativen Raten die individuellen Ratenkonstanten der Triplett-Unterstufen bestimmt werden. Die Ergebnisse der Fit-Prozeduren sind in Tab. 5.4 wiedergegeben. Ab einer Temperatur von etwa 150 K nimmt die nicht-radiative Rate leicht zu und steigt ab etwa 200 K in erster Näherung exponentiell an. Im Gegensatz zu $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in MeTHF lässt sich die nicht-radiative Rate von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA nicht über den gesamten untersuchten Temperaturbereich quantitativ beschreiben. Diese Aussage gilt analog für die radiative Rate. Ab einer Temperatur von etwa 200 K weicht der Temperaturgang der radiativen Rate vom vorhergesagten Verlauf (siehe Abb. 5.12, gestrichelte Linie), der sich aus den Ratenkonstanten und energetischen Aufspaltungen der drei Triplett-Unterniveaus aus Tab. 5.4 ergibt, ab. Die Differenz zwischen den rechnerischen Werten und den experimentellen Werten wird mit steigender Temperatur größer.

Abb. 5.13 zeigt Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in PMMA bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von $1.5 \text{ K} \leq T \leq 370 \text{ K}$. Im Temperaturbereich von etwa $15 \text{ K} \leq T \leq 200 \text{ K}$ zeigen die Emissionsspektren ein Maximum bei $\bar{\nu} = 21400 \text{ cm}^{-1}$. Bei Temperaturerhöhung von 200 K auf 370 K verschiebt sich das Maximum kontinuierlich um ungefähr 200 cm^{-1} zu niedrigerer Energie. Zudem tritt eine thermische Verbreite-

rung der Banden auf. Die Spektren bei tiefen Temperaturen ($T \leq 10$ K) sind durch niederenergetische Herzberg-Teller-Moden beeinflusst. Die Herzberg-Teller-Aktivität äußert sich hier durch eine Verbreiterung der Spektren und durch eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums im Vergleich zu den Spektren bei höheren Temperaturen.

5.2 Photophysikalische Charakterisierung von Ir(Fbiqua)₃

5.2.1 Spektroskopische Einführung

In Abb. 5.14 sind das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF bei Umgebungstemperatur und 77 K dargestellt. Die Klassifizierung der auftretenden Absorptionsbanden erfolgt analog zu Ir(ppy)₃ (vgl. Abs. 4.1.1). Bei Wellenlängen kleiner als 310 nm ist eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 249$ nm ($\epsilon = 7.7 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹) zu beobachten. Diese Bande wird ligandenzentrierten Übergängen zu ¹LC-Zuständen zugeordnet. Im Bereich zwischen etwa 310 nm und 420 nm liegen die Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und ¹MLCT-Zuständen. Das Maximum dieser Bande ist bei $\lambda = 330$ nm ($\epsilon = 2.2 \times$

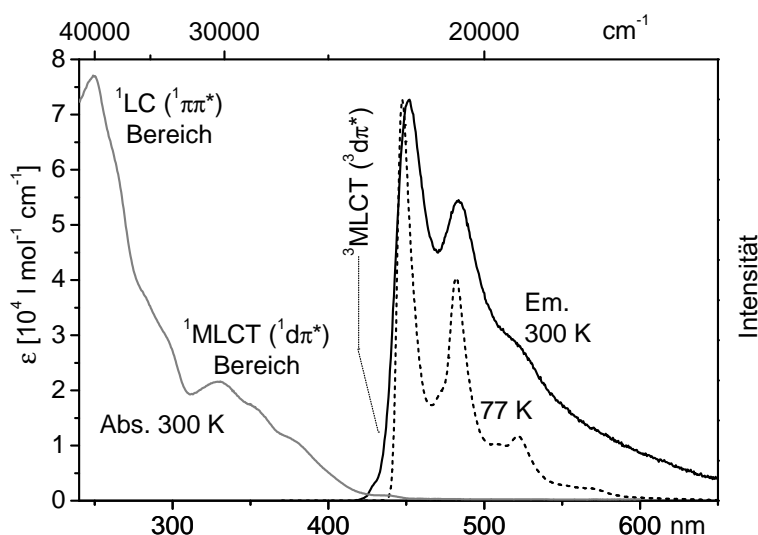


Abbildung 5.14: Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Emissionsspektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 350$ nm aufgenommen. Im Überlappungsbereich zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum bei Umgebungstemperatur ist eine Bande zu erkennen, die dem niederenergetischsten Triplett zugeordnet wird.

	MeTHF	PMMA
$\lambda_{\text{max}}(300 \text{ K})$ [nm]	452	451
$\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K})$ [%]	2	31
$\tau(300 \text{ K})$ [μs]	0.09	$\approx 1.5^a$
$k^r(300 \text{ K})$ [s^{-1}]	2×10^5	$\approx 2 \times 10^5$
$k^{nr}(300 \text{ K})$ [s^{-1}]	1.1×10^7	$\approx 5 \times 10^5$
$\lambda_{\text{max}}(77 \text{ K})$ [nm]	447	448
$\Phi_{\text{PL}}(77 \text{ K})$ [%]	97	^b
$\tau(77 \text{ K})$ [μs]	2.8	3.1
$k^r(77 \text{ K})$ [s^{-1}]	3.5×10^5	
$k^{nr}(77 \text{ K})$ [s^{-1}]	1×10^4	

Tabelle 5.5: Photophysikalische Daten von $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ in MeTHF bzw. PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K.

^aDas Abklingverhalten ist nicht monoexponentiell, die Abklingkurve wurde biexponentiell angepasst und ein Mittelwert gemäß Gl. 4.4 gebildet.

^bDie Photolumineszenz-Quantenausbeute lässt sich experimentell aufgrund einer zu geringen Löslichkeit in PMMA nicht bestimmen, eine für die 77 K-Messung nötige Mindestkonzentration konnte nicht erreicht werden (vgl. Kap. 7.1).

$10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) zu finden. Die niederenergetische Seite des Absorptionsspektrums schließt im Überlappungsbereich mit den Emissionsspektren eine schwache Bande ab. Hier liegt der Übergang in den energetisch tiefstliegenden angeregten ³MLCT-Zustand T_1 . Das Maximum dieser Bande findet man bei 440 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von $\varepsilon = 9 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Der Übergang ist somit schwach erlaubt.

Das Emissionsspektrum bei Raumtemperatur zeigt ein Maximum bei $\lambda = 452 \text{ nm}$. Ein Nebenmaximum ist bei $\lambda = 483 \text{ nm}$ zu finden. Der energetische Abstand zum Hauptmaximum beträgt etwa 1400 cm^{-1} , deshalb wird diese Bande, wie beim Komplex $\text{Ir}(\text{biqa})_3$, Intra-Ligand-Schwingungen zugeordnet. In entgaster MeTHF-Lösung beträgt die Photolumineszenz-Quantenausbeute $\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K}) = 2\%$ bei einer Emissionslebensdauer von $\tau(300 \text{ K}) = 0.09 \mu\text{s}$. Dotiert in PMMA zeigt $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ eine deutlich höhere Quantenausbeute von $\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K}) = 31\%$ bei einer Emissionslebensdauer von etwa $\tau(300 \text{ K}) \approx 1.5 \mu\text{s}$. Das Abklingverhalten bei Raumtemperatur in PMMA ist nicht monoexponentiell und resultiert entsprechend aus einer Überlagerung der Emission von Emittiermolekülen mit unterschiedlichen Emissionslebensdauern. Die Abklingkur-

ven wurden deshalb näherungsweise biexponentiell angepasst und gemäß Gl. 4.4 ein Mittelwert zur Bestimmung der Zeitkonstanten gebildet.

Wird Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF auf $T = 77\text{ K}$ gekühlt, so tritt eine Verschmälerung der Emissionsbanden ein. Das Emissionsmaximum wird um etwa 5 nm blauverschoben und erscheint bei $\lambda = 447\text{ nm}$. Eine deutliche Veränderung durch die Abkühlung ist bei der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer zu beobachten. Die Quantenausbeute steigt auf einen Wert von $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = 97\%$, die Emissionslebensdauer auf $\tau(77\text{ K}) = 2.8\text{ }\mu\text{s}$. Es lässt sich feststellen, dass im Vergleich zur Raumtemperatur bei 77 K die radiative Rate nahezu den doppelten Wert annimmt, während die nicht-radiative Rate um etwa drei Größenordnungen abnimmt und bei 77 K im Vergleich zur radiativen Rate nahezu vernachlässigt werden kann (siehe Tab. 5.5). Auf dieses Verhalten wird im nachfolgenden Unterkapitel näher eingegangen. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen an Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF bzw. PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Tab. 5.5 zusammengefasst.

5.2.2 Triplett-Emission, Temperaturabhängigkeit der radiativen und nicht-radiativen Raten

Hochaufgelöste Spektren konnten für Ir(Fbiqua)₃ nicht gewonnen werden. Photophysikalische Eigenschaften wurden deshalb ausschließlich indirekt über temperaturabhängige Messungen bestimmt. Abb. 5.15 zeigt die Emissionslebensdauer und die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF in Abhängigkeit von der Temperatur. Das Abklingverhalten der Emission ist im gesamten betrachteten Temperaturbereich monoexponentiell. Im Temperaturbereich von 1.4 K bis etwa 120 K lässt sich das Verhalten der Emissionslebensdauer sowie der Quantenausbeute mit Hilfe der drei Unterzustände des emittierenden Triplett beschreiben. Bei tiefsten Temperaturen wird die Emission durch den Triplett-Unterzustand **I** mit einer Emissionslebensdauer von $\tau_I = 111\text{ }\mu\text{s}$ und einer Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(I) = 94\%$ bestimmt. Mit steigender Temperatur tragen die Unterzustände **II** und **III** gemäß ihrer thermischen Besetzung zur Emission bei. Die Emissionslebensdauer verringert sich bei steigender Temperatur bis auf $\tau(120\text{ K}) = 2.6\text{ }\mu\text{s}$ während die Emissionsquantenausbeute einen konstanten Wert bei etwa $\Phi_{PL} = 97\%$ zeigt. Der Temperaturgang der Emissionslebensdauer lässt sich mit Hilfe von Gl. 4.1 beschreiben. Die Anpassung dieser Funktion an die experimentellen Daten liefert die Nullfeldaufspaltung und die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus. Die gesamte Nullfeldaufspaltung beträgt demnach $\Delta E_{III,I} = 30\text{ cm}^{-1}$, die energetische Aufspaltung zwischen den Unterzuständen **I** und

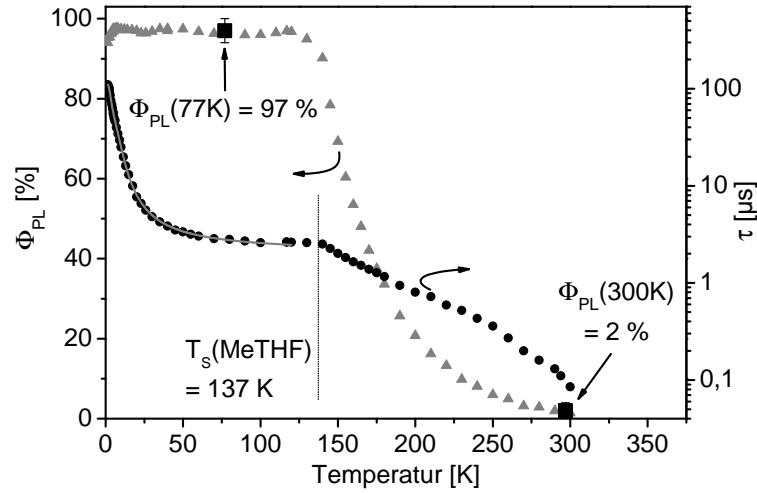


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l; Φ_{PL} : $\lambda_{exc} = 372$ nm; τ : $\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{det} = 450$ nm). $T_s(\text{MeTHF})$ markiert bei 137 K den Schmelzpunkt von MeTHF. Die Fit-Kurve (durchgezogene Linie) resultiert aus einer Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparemeter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus.

II beläuft sich auf $\Delta E_{II,I} = 7 \text{ cm}^{-1}$. Für die Lebensdauern der Triplett-Unterszustände ergeben sich Werte von $\tau_I = 111 \text{ } \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 13 \text{ } \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 0.70 \text{ } \mu\text{s}$ (siehe Tab. 5.6).

Ab einer Temperatur von etwa 120 K fällt die Quantenausbeute zunächst stark und nähert sich bei Temperaturen oberhalb von 200 K nahezu asymptotisch der 0 %-Linie. Bei Umgebungstemperatur beträgt der gemessene Wert $\Phi_{PL}(300 \text{ K}) = 2 \%$. Im gleichen Temperaturbereich nimmt die Emissionslebensdauer von $\tau(120 \text{ K}) = 2.6 \text{ } \mu\text{s}$ auf $\tau(300 \text{ K}) = 0.09 \text{ } \mu\text{s}$ ab.

In Abb. 5.16 sind die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten, die sich gemäß Gl. 2.2 aus den experimentellen Werten der Emissionslebensdauer und der Quantenausbeute ergeben, in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die radiative Rate steigt monoton von $k^r(1.4 \text{ K}) = 8.5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ bei tiefsten Temperaturen auf etwa $k^r(120 \text{ K}) \approx 4.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ an und fällt dann im Temperaturbereich von $120 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$ auf einen nahezu konstanten Wert von $k^r(230 \text{ K} < T \leq 300 \text{ K}) \approx 1.7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$. Die nicht-radiative Rate ist bei Temperaturen unterhalb von 120 K relativ zur radiativen Rate um fast zwei Größenordnungen kleiner. Dementsprechend liegt die Quantenausbeute in diesem Temperaturbereich bei annähernd 100 %. Ab einer Temperatur von etwa 120 K nimmt die nicht-radiative Rate zur Umgebungstemperatur hin stark

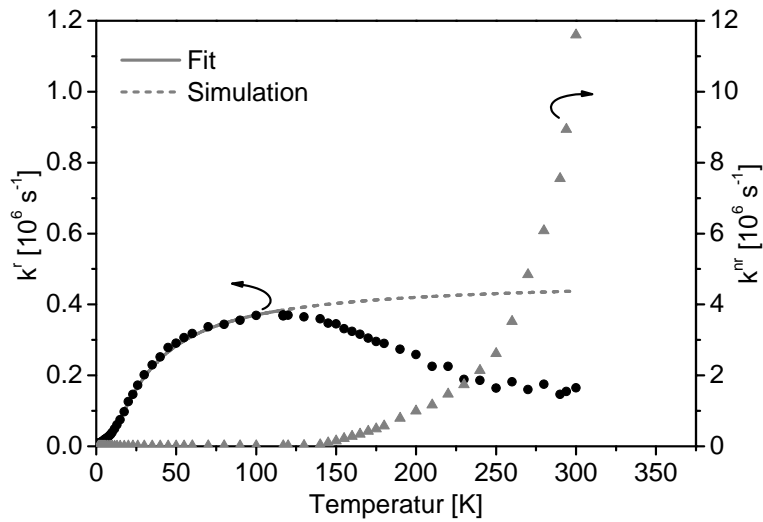


Abbildung 5.16: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Durch eine Anpassung von Gl. 5.2 an die beiden Messkurven im Temperaturbereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ wurden die individuellen radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Untersätze bestimmt. Die gestrichelte Linie stellt eine rechnerische Fortsetzung der Fit-Kurve der radiativen Rate dar, die ab etwa 120 K eine zunehmende Abweichung von den experimentellen Werten zeigt.

Zustand i	I	II	III
$k_i^r [\text{s}^{-1}]$	8.5×10^3	7.5×10^4	1.35×10^6
$k_i^{nr} [\text{s}^{-1}]$	5×10^2	2×10^3	5×10^4
$k_i [\text{s}^{-1}]$	9.0×10^3	7.7×10^4	1.4×10^6
$\tau_i [\mu \text{ s}]$	111	13	0.70
$\Phi_{PL}(i) [\%]$	94	97	97
$\Delta E_{i,I} [\text{cm}^{-1}]$	-	7	30

Tabelle 5.6: Zusammenfassung der Ergebnisse von Ir(Fbiqua)₃ in MeTHF. Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Untersätze resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.15). Die radiativen und nicht-radiativen Raten wurden durch eine Anpassung der Gl. 5.2 an die Daten aus Abb. 5.16 gewonnen.

zu. Im Temperaturbereich von $120 \text{ K} < T < 230 \text{ K}$ verhält sich die Zunahme der strahlungslosen Rate in erster Näherung linear, bei höheren Temperaturen stellt man einen annähernd exponentiellen Verlauf fest.

Im Bereich von 1.4 K bis etwa 120 K werden, wie oben bereits angeführt, die Desaktivierungsraten durch die Triplett-Unterzustände bestimmt. Der temperaturabhängige Verlauf der radiativen und der nicht-radiativen Raten lässt sich nur in diesem Temperaturbereich quantitativ mit Hilfe von Gl. 5.2 beschreiben. Die aus einer entsprechenden Fit-Prozedur resultierenden individuellen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände sind in Tab. 5.6 wiedergegeben.

5.2.3 Emissionsspektren

Abb. 5.17 zeigt Emissionsspektren bei unterschiedlichen ausgewählten Temperaturen im Bereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 372 \text{ nm}$. Bei einer Temperatur von 17 K zeigt das Emissionsspektrum ein Maximum bei etwa $\bar{\nu} = 22400 \text{ cm}^{-1}$ und ein Nebenmaximum bei $\bar{\nu} = 20800 \text{ cm}^{-1}$. Bei dieser Temperatur

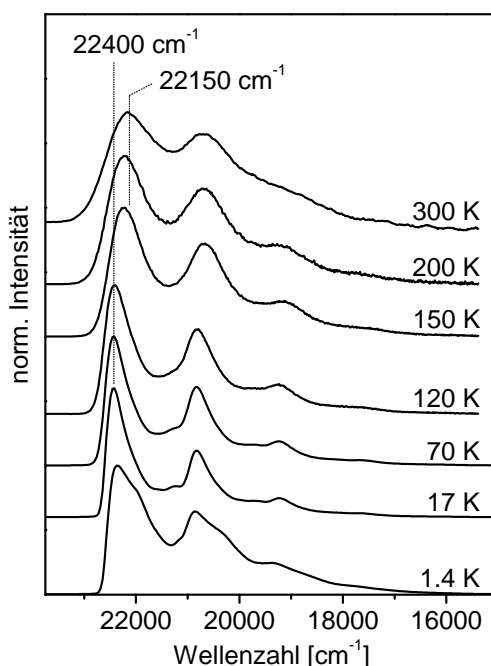


Abbildung 5.17: Emissionsspektren von $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei einer Temperaturerhöhung von etwa 120 K auf 150 K zeigt sich eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 200 cm^{-1} . Bei Umgebungstemperatur erscheint das Maximum um weitere 50 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben.

wird die Desaktivierung des angeregten Zustands hauptsächlich durch Franck-Condon-Aktivität bestimmt. Bei einer Temperaturerniedrigung treten in Kombination mit dem Haupt- bzw. Nebenmaximum rotverschobene Schultern auf (siehe Spektrum bei 1.4 K). Diese Schultern werden Herzberg-Teller-Moden zugeordnet.

Bei Temperaturen oberhalb von 17 K bis etwa 120 K sind – abgesehen von mäßigen thermischen Verbreitungseffekten – keine signifikanten Veränderungen in der Spektrstruktur zu beobachten. Im Temperaturbereich zwischen 120 K und 150 K liegt bei $T = 137$ K der Schmelzpunkt von MeTHF [312]. In diesem Bereich lässt sich mit zunehmender Temperatur eine Verschiebung des Emissionsmaximums von $\bar{\nu} = 22400\text{ cm}^{-1}$ nach $\bar{\nu} = 22220\text{ cm}^{-1}$ feststellen, die rigidochromen Effekten, bedingt durch den Phasenübergang der Matrix, zugeschrieben werden. Erhöht man die Temperatur weiter auf Umgebungstemperatur, so findet eine weitere Rotverschiebung des Emissionsmaximums nach $\bar{\nu} = 22150\text{ cm}^{-1}$ statt.

5.3 Photophysikalische Charakterisierung von Ir(bint)₃

5.3.1 Spektroskopische Einführung

Das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Ir(bint)₃ in MeTHF bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Abb. 5.18 dargestellt. Im Wellenlängenbereich un-

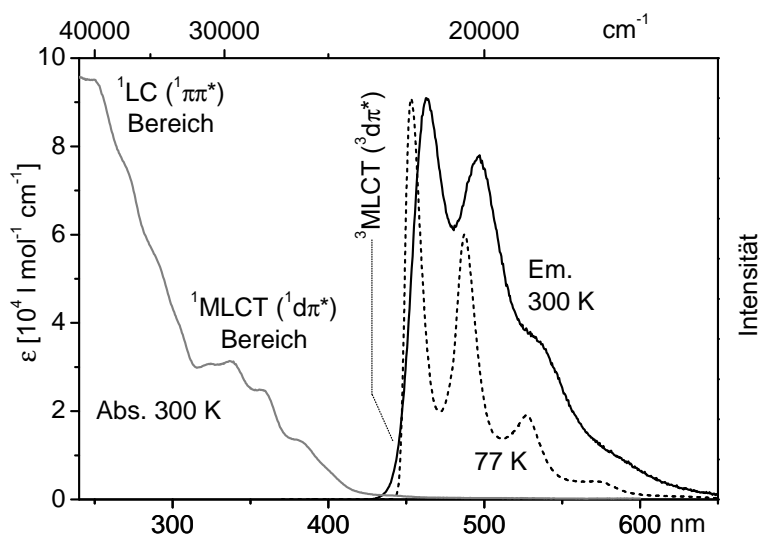


Abbildung 5.18: Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Ir(bint)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) bei Umgebungstemperatur und 77 K. Die Anregungswellenlänge zur Aufnahme der Emissionsspektren betrug $\lambda_{exc} = 350$ nm.

	MeTHF	PMMA
$\lambda_{\text{max}}(300 \text{ K})$ [nm]	463	460
$\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K})$ [%]	7	55
$\tau(300 \text{ K})$ [μs]	0.9	$\approx 4.8^a$
$k^r(300 \text{ K})$ [s^{-1}]	8×10^4	$\approx 1 \times 10^5$
$k^{nr}(300 \text{ K})$ [s^{-1}]	1.0×10^6	$\approx 1 \times 10^5$
$\lambda_{\text{max}}(77 \text{ K})$ [nm]	453	457
$\Phi_{\text{PL}}(77 \text{ K})$ [%]	97	^b
$\tau(77 \text{ K})$ [μs]	4.0	$\approx 7.2^a$
$k^r(77 \text{ K})$ [s^{-1}]	2.4×10^5	
$k^{nr}(77 \text{ K})$ [s^{-1}]	1×10^4	

Tabelle 5.7: Photolumineszenz-Quantenausbeuten und Emissionslebensdauern von $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF bzw. PMMA.

^aDas Abklingverhalten ist nicht monoexponentiell, die Abklingkurve wurde biexponentiell angepasst und ein Mittelwert gemäß Gl. 4.4 gebildet.

^bDie Photolumineszenz-Quantenausbeute lässt sich experimentell aufgrund einer zu geringen Löslichkeit in PMMA nicht bestimmen, eine für die 77 K-Messung nötige Mindestkonzentration konnte nicht erreicht werden (vgl. Kap. 7.1).

terhalb von etwa 315 nm sind Übergänge zu ligandenzentrierten Zuständen zu finden. Die Absorptionsbande zeigt ein Maximum bei $\lambda = 250 \text{ nm}$ ($\varepsilon = 9.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Die Bande zwischen 315 nm und 420 nm repräsentiert Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen. Hier lassen sich ein Maximum bei 337 nm ($\varepsilon = 3.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und Schultern bei 359 nm ($\varepsilon = 2.5 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und 382 nm ($\varepsilon = 1.3 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) beobachten. Im Überlappungsbereich zwischen Absorptions- und Emissionsspektrum tritt eine schwache Bande bei 443 nm ($\varepsilon = 6 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) auf, die der Absorption des niederenergetischsten angeregten Triplets entspricht.

In Emission zeigt sich bei Umgebungstemperatur ein Maximum bei $\lambda = 463 \text{ nm}$ und ein Nebenmaximum bei $\lambda = 497 \text{ nm}$. Der energetische Abstand zwischen diesen beiden Banden beträgt etwa 1470 cm^{-1} . Dieses Nebenmaximum wird deshalb einer Überlappung von Intra-Ligand-Schwingungen zugeordnet. Die Photolumineszenz-Quantenausbeute beträgt bei Umgebungstemperatur in entgaster MeTHF-Lösung $\Phi_{\text{PL}}(300 \text{ K}) = 7\%$ bei einer Emissionslebensdauer von $\tau(300 \text{ K}) = 0.9 \mu\text{s}$. Analog zu

Ir(biq)₃ und Ir(Fbiq)₃ erhöht sich die Quantenausbeute von Ir(bint)₃ in einer polymeren PMMA-Matrix ($\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 55\%$). Die Abklingkurven in PMMA verhalten sich bei Umgebungstemperatur und 77 K nicht monoexponentiell. Das Abklingverhalten wurde näherungsweise biexponentiell angepasst und gemäß Gl. 4.4 ein Mittelwert gebildet. Die Lebensdauern betragen $\tau(300\text{ K}) \approx 4.8\text{ }\mu\text{s}$ und $\tau(77\text{ K}) \approx 7.2\text{ }\mu\text{s}$.

Bei einer Abkühlung der Ir(biq)₃/MeTHF-Lösung auf 77 K verschieben sich die Emissionsbanden, so dass das Maximum bei $\lambda = 453\text{ nm}$ und das Nebenmaximum bei $\lambda = 488\text{ nm}$ erscheint. Zusätzlich tritt eine Linienverschmälerung ein. Die Quantenausbeute nimmt auf einen Wert von $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = 97\%$ bei einer Emissionslebensdauer von $\tau(77\text{ K}) = 4.0\text{ }\mu\text{s}$ zu. Das bedeutet, dass bei 77 K im Vergleich zur Umgebungstemperatur die radiative Rate in etwa dreimal höher ist, während die nicht-radiative Rate um zwei Größenordnungen kleiner ausfällt. Die wesentlichen Ergebnisse der Untersuchungen an Ir(bint)₃ in MeTHF bzw. PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Tab. 5.7 zu finden.

5.3.2 Triplett-Emission, Temperaturabhängigkeit der radiativen und nicht-radiativen Raten

Das Abklingverhalten der Emission und die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Ir(bint)₃ in MeTHF wurde in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. In Abb. 5.19 sind die entsprechenden experimentellen Daten dargestellt. In fester Phase, also bei Temperatur deutlich unterhalb von 137 K, zeigt die Quantenausbeute einen nahezu konstanten Wert von $\Phi_{PL} = 97\%$ bis hin zu tiefsten Temperaturen. Im Bereich des Schmelzpunktes der MeTHF-Matrix ist ein starker Abfall der Quantenausbeute zu beobachten und im Temperaturbereich von etwa 150 K bis Umgebungstemperatur nimmt sie leicht von $\Phi_{PL}(150\text{ K}) = 15\%$ auf $\Phi_{PL}(150\text{ K}) = 7\%$ ab.

Der Temperaturverlauf der Photolumineszenz-Quantenausbeute korreliert mit dem Abklingverhalten der Emission. In gefrorener Lösung zeigen die Abklingkurven eine geringe Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten (siehe Abb. 5.20 oben). Diese Abweichung wird einer inhomogenen Verteilung der Einbaulagen von Ir(bint)₃ in der MeTHF-Matrix zugeschrieben (vgl. Kap. 4.1.6). Aus den Abklingkurven lässt sich eine mittlere Lebensdauer über einen biexponentiellen Fit und der Bildung eines Durchschnittswertes gemäß Gl. 4.4 ableiten. Im Temperaturbereich von 1.4 K bis etwa 100 K kann der Temperaturgang der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 5.19) mit Hilfe der drei Unterzustände des emittierenden Triplett nach Gl. 4.1 quantifiziert werden. Die gesamte Nullfeldaufspaltung ergibt sich zu $\Delta E_{III,I} = 21\text{ cm}^{-1}$, und die energetische

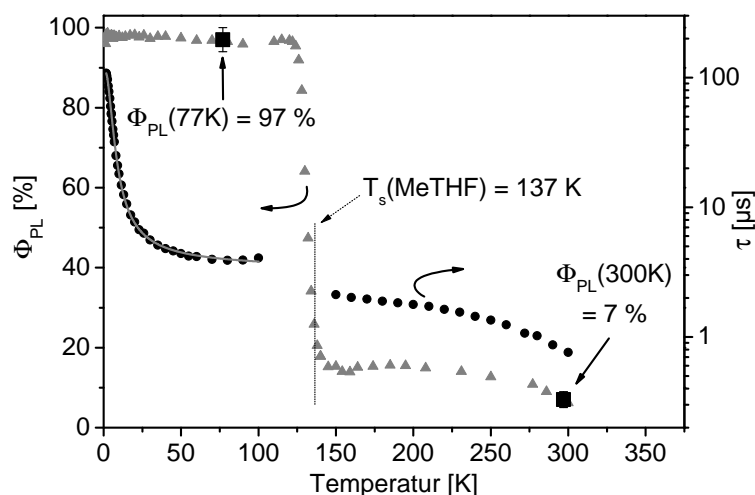


Abbildung 5.19: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l; $\Phi_{PL} : \lambda_{exc} = 372$ nm; $\tau : \lambda_{exc} = 372$ nm, $\lambda_{det} = 450$ nm). Eine Bestimmung der Emissionslebensdauern im Bereich des Phasenübergangs (fest-flüssig) der Lösung ($100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$) konnte nicht durchgeführt werden (siehe Text). Eine Angabe der Zeitkonstanten in diesem Bereich ist deshalb nicht möglich. Die Fit-Kurve (durchgezogene Linie) resultiert aus einer Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer zur Bestimmung der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus.

Aufspaltung zwischen den Unterzuständen **I** und **II** zu $\Delta E_{II,I} = 7 \text{ cm}^{-1}$. Die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterzustände betragen $\tau_I = 109 \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 12 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 1.2 \mu\text{s}$ (siehe Tab. 5.8).

Ab etwa 100 K weichen die Abklingkurven zunehmend vom monoexponentiellen Verhalten ab. Dieses Verhalten wird auf ein Erweichen der Matrix zurückgeführt. Im Bereich des Schmelzpunktes von MeTHF um 137 K weicht das Abklingverhalten deutlich vom monoexponentiellen Verlauf ab (siehe Abb. 5.20 links unten). Die Abklingkurven zeigen kurz nach dem Anregungspuls einen starken Abfall mit Zeitkonstanten in der Größenordnung von 100 ns. Diese Komponente wird durch Relaxationsprozesse der Solvathülle begründet (vgl. [310, 315, 325]). Die Relaxationsprozesse verlaufen im Bereich des Phasenübergangs für $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ und $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ deutlich langsamer und fallen dadurch in Zeitbereiche, die mit den verwendeten Apparaturen detektierbar sind. Bis zu etwa 150 K wird der Anteil der kurzen Komponenten stetig kleiner. Dieses Verhalten kann auf eine Zunahme der Solvatrelexationsraten durch eine temperaturbedingte Abnahme der Viskosität zurückgeführt

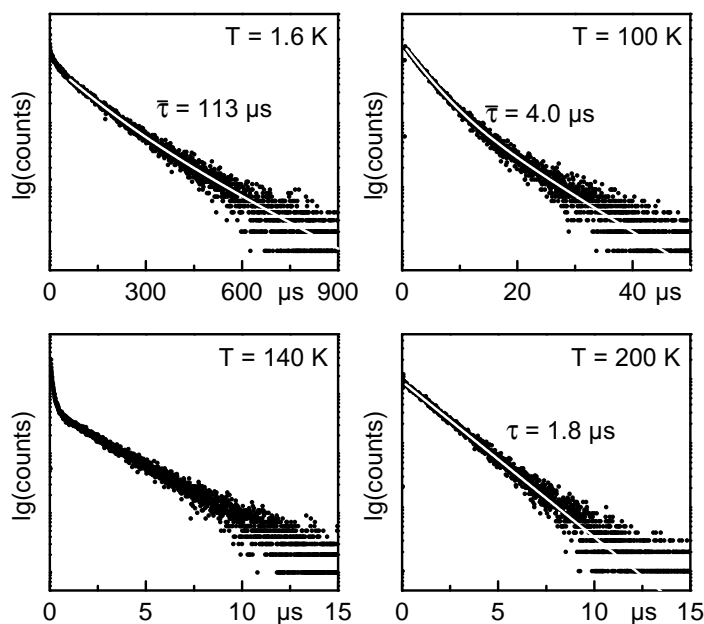


Abbildung 5.20: Abklingverhalten der Emission von Ir(bint)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Anregung erfolgte bei $\lambda_{exc} = 355$ nm, die Detektionswellenlänge lag bei $\lambda_{det} = 455$ nm. Im Bereich des Phasenübergangs (fest-flüssig) der Lösung ($100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$) zeigen die Abklingkurven ein nahezu biexponentielles Verhalten.

werden (vgl. [310, 315, 325]). Die Vorgänge während des Phasenübergangs der Matrix wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht und sind deshalb nicht hinreichend verstanden, um eine Auswertung der Abklingkurven im Temperaturbereich des Phasenübergangs bezüglich einer Emissionslebensdauer durchzuführen. Ab einer Temperatur von etwa 150 K bis Umgebungstemperatur stellt sich bereits kurz nach dem Anregungspuls ein Gleichgewichtszustand ein und die Abklingkurven zeigen ein monoexponentielles Verhalten.

Abb. 5.21 zeigt die Temperaturverläufe der radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten. Diese Raten wurden nach Gl. 2.2 aus den experimentellen Werten der Emissionslebensdauer und der Quantenausbeute abgeleitet. Im Temperaturbereich um den Schmelzpunkt der MeTHF-Matrix konnten die Ratenkonstanten nicht bestimmt werden, da in diesem Bereich kein thermisches Gleichgewicht vorliegt (siehe oben). In fester Phase bei Temperaturen von 1.4 K bis etwa 100 K können die Verläufe der radiativen und nicht-radiativen Raten durch die individuellen Ratenkonstanten der Triplett-Untersubstanz gemäß Gl. 5.2 ausgedrückt werden. Eine Anpassung dieser Gleichung an die experimentellen Daten der radiativen bzw. nicht-radiativen Raten liefert

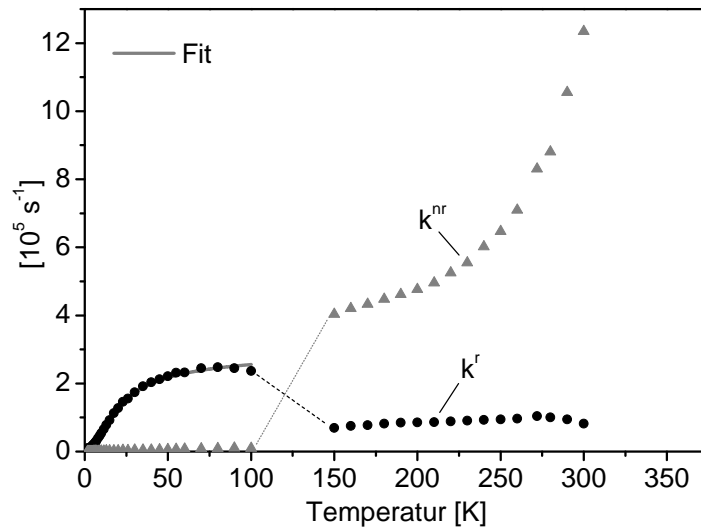


Abbildung 5.21: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$). Durch eine Anpassung von Gl. 5.2 an die beiden Messkurven im Temperaturbereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 100 \text{ K}$ wurden die individuellen radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterszustände bestimmt. Im Temperaturbereich von $100 \text{ K} < T < 150 \text{ K}$ ist eine Bestimmung der Emissionslebensdauer nicht möglich, deshalb können die entsprechenden Ratenkonstanten nicht angegeben werden (siehe Text).

Zustand i	I	II	III
$k_i^r [\text{s}^{-1}]$	8.9×10^3	8.0×10^4	8.1×10^6
$k_i^{nr} [\text{s}^{-1}]$	3×10^2	3×10^3	2×10^4
$k_i [\text{s}^{-1}]$	9.2×10^3	8.3×10^4	8.3×10^6
$\tau_i [\mu\text{s}]$	109	12	1.2
$\Delta E_{i,I} [\text{cm}^{-1}]$	-	7	21

Tabelle 5.8: Zusammenfassung der Ergebnisse von $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF. Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Unterszustände resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.4 \text{ K} \leq T \leq 120 \text{ K}$ (siehe Abb. 5.19). Die radiativen und nicht-radiativen Raten wurden durch eine Anpassung der Gl. 5.2 an die Daten der radiativen und nicht-radiativen Raten aus Abb. 5.21 gewonnen.

die entsprechenden Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände. Die Ergebnisse dieser Fit-Prozeduren sind in Tab. 5.8 aufgeführt.

Die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten weisen vor und nach dem Phasenübergang von MeTHF deutlich unterschiedliche Werte auf. Ein Vergleich der Raten bei Temperaturen von 100 K und 150 K verdeutlicht dies. Die radiative Rate bei 100 K beträgt $k^r(100\text{ K}) = 2.4 \times 10^5\text{ s}^{-1}$, die bei 150 K mit $k^r(150\text{ K}) \approx 8 \times 10^4\text{ s}^{-1}$ nur noch etwa ein Drittel. Die nicht-radiative Rate nimmt hingegen von $k^{nr}(100\text{ K}) = 1 \times 10^4\text{ s}^{-1}$ um den Faktor 40 auf $k^{nr}(150\text{ K}) = 4 \times 10^5\text{ s}^{-1}$ zu. Bei weiterer Temperaturerhöhung bleibt die radiative Rate annähernd konstant, während die nicht-radiative Rate einen in erster Näherung exponentiellen Anstieg zeigt.

5.3.3 Emissionsspektren

Abb. 5.22 zeigt Emissionsspektren bei unterschiedlichen ausgewählten Temperaturen im Bereich von $1.4\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{exc} = 372\text{ nm}$. Die Emissionsspektren im Temperaturbereich von $1.4\text{ K} \leq T \leq 120\text{ K}$ weisen eine nahezu identische Struktur auf. Das Maximum der Emission liegt bei $\bar{\nu} = 22150\text{ cm}^{-1}$, ein Nebenmaximum bei $\bar{\nu} = 20600\text{ cm}^{-1}$ und eine dritte Bande bei etwa $\bar{\nu} = 19000\text{ cm}^{-1}$.

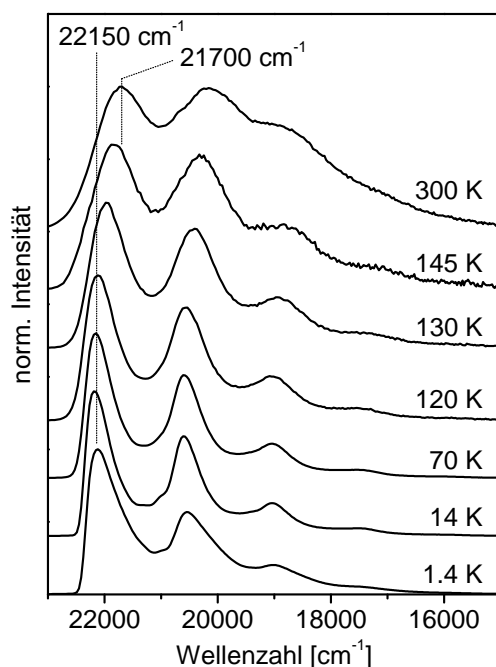


Abbildung 5.22: Emissionsspektren von Ir(bint)₃ in MeTHF ($c \approx 1 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$) bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei einer Temperaturerhöhung von etwa 110 K auf 300 K zeigt sich eine Rotverschiebung des Emissionsmaximums um etwa 450 cm^{-1} .

Diese Nebenbanden werden als eine Überlagerung von Gliedern von Franck-Condon-Progressionen gedeutet.

In Verbindung mit dem Phasenübergang der Matrix tritt eine zunehmende Rotverschiebung des Emissionsmaximums ein, die rigidochromen Effekten zugeschrieben wird. Erhöht man die Temperatur weiter auf Umgebungstemperatur, so findet eine weitere Rotverschiebung des Emissionsmaximums statt. Bei Umgebungstemperatur erscheint das Emissionsmaximum im Vergleich zu den Spektren in fester Phase um etwa 450 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben bei $\bar{\nu} = 21700\text{ cm}^{-1}$. Im gesamten Temperaturbereich $1.4\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ findet mit steigender Temperatur eine thermisch bedingte Verbreiterung der Emissionsbanden statt.

5.4 Zusammenfassung und Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Triplett-Emitter $\text{Ir}(\text{biqa})_3$, $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurden neben Absorptions- und Emissionsspektren vor allem das Temperaturverhalten der Photolumineszenz-Quantenausbeuten und der Emissionslebensdauern bzw. der radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten diskutiert sowie die Auswirkungen verschiedener Matrizen auf das Emissionsverhalten betrachtet.

Die Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur und 77 K der drei Komplexe in MeTHF zeigen im Wesentlichen keine signifikanten qualitativen Unterschiede. In Absorption findet man bei allen drei Komplexen bei etwa $\lambda \approx 250\text{ nm}$ eine intensive Bande, die aus Übergängen zwischen ligandenzentrierten ^1LC -Zuständen und dem elektronischen Grundzustand S_0 resultieren. Im Bereich zwischen etwa 310 nm und 420 nm folgen die Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und $^1\text{MLCT}$ -Zuständen. Bei $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ erscheint diese Bande im Vergleich zu $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ leicht rotverschoben.

Die Bandenstruktur der Emissionsspektren fällt bei den Komplexen ähnlich aus. Unterschiede in den Spektren lassen sich vor allem bei tiefen Temperaturen ausmachen, da sich die Beteiligung von Herzberg-Teller-Moden verschieden auf die Emissionsbanden der Komplexe auswirkt. Die Komplexe unterscheiden sich auch in den spektralen Lagen der Emission. Die niederenergetischste Emission zeigt $\text{Ir}(\text{biqa})_3$ mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{max}}(300\text{ K}) = 471\text{ nm}$. Beim fluorierten Komplex $\text{Ir}(\text{Fbiqa})_3$ erscheint das Maximum blauverschoben bei $\lambda_{\text{max}}(300\text{ K}) = 452\text{ nm}$. Dieses Verhalten kann durch eine Stabilisierung des am Phenyl-Ring lokalisierten HOMOs durch das elektronenziehende

	Ir(biq) ₃	Ir(Fbiq) ₃	Ir(bint) ₃
MeTHF			
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	471	452	463
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	10	2	7
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	0.19	0.09	0.9
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	5×10^5	2×10^5	8×10^4
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	464	447	453
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	97	97	97
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	2.3	2.8	4.0
	$T \leq 300\text{ K}:^a$	$T < 100\text{ K}:^a$	$T < 100\text{ K}:^a$
$\Delta E_{I,II}$ [cm^{-1}]	14	7	7
$\Delta E_{I,III}$ [cm^{-1}]	78	30	21
τ_I [μs]	107	111	109
τ_{II} [μs]	5.6	13	12
τ_{III} [μs]	0.36	0.70	1.2
PMMA			
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	470	451	460
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	52	31	55
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	$\approx 0.8^b$	$\approx 1.5^b$	$\approx 4.8^b$
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	$\approx 6 \times 10^5$	$\approx 2 \times 10^5$	$\approx 1 \times 10^5$

Tabelle 5.9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe in MeTHF und PMMA.

^aDie Temperaturangaben geben den Gültigkeitsbereich für die Nullfeldaufspaltungs-
werte und die individuellen Lebensdauern der Triplett-Untersätze wieder.

^bDas Abklingverhalten ist nicht monoexponentiell, die Abklingkurve wurde bi- bzw.
triexponentiell angepasst und ein Mittelwert gemäß Gl. 4.4 gebildet.

Fluor begründet werden (vgl. [255, 326]). Das Emissionsmaximum von Ir(bint)₃ liegt in
etwa in der Mitte zwischen den beiden anderen Komplexen bei $\lambda_{max}(300\text{ K}) = 463\text{ nm}$.

Die gesamte Nullfeldaufspaltung liegt für Ir(biq)₃ in MeTHF bei $\Delta E_{I,III} = 78\text{ cm}^{-1}$.
Die Verwendung von EtOH/MeOH oder PMMA als Matrix bewirkt keine wesentliche
Änderung der Nullfeldaufspaltungsparameter sowie der individuellen Lebensdauern der
Triplett-Untersätze. Die Nullfeldaufspaltung des fluorierten Ir(Fbiq)₃-Komplexes

beträgt mit $\Delta E_{I,III} = 30 \text{ cm}^{-1}$ weniger als die Hälfte des Wertes von $\text{Ir}(\text{biqu})_3$. Mit $\Delta E_{I,III} = 21 \text{ cm}^{-1}$ fällt die Aufspaltung für $\text{Ir}(\text{bint})_3$ am kleinsten aus. Durch die Größe der Nullfeldaufspaltungen können die emittierenden Zustände der untersuchten Komplexe als Zustände mit signifikanten MLCT-Charakter klassifiziert werden (vgl. [33, 76, 89, 128, 143, 144]), wobei der MLCT-Charakter im Vergleich bei $\text{Ir}(\text{biqu})_3$ am höchsten und für die anderen beiden Komplexe entsprechend den Aufspaltungswerten niedriger ausfällt.

Die Lebensdauern der energetisch tiefstliegenden Triplett-Unterstufen **I** liegen bei allen drei Komplexen bei etwa $110 \mu\text{s}$. Die Lebensdauern der Unterstufen **II** und **III** korrelieren mit den jeweiligen energetischen Aufspaltungen (siehe Kap. 3.2, vgl. [128]). Die energetischen Aufspaltungen zwischen den Unterstufen **I** und **II** bei $\text{Ir}(\text{Fbiqu})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ betragen $\Delta E_{I,II} = 7 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\text{Ir}(\text{biqu})_3$ mit $\Delta E_{I,II} = 14 \text{ cm}^{-1}$ den doppelten Wert. Dieses Verhältnis drückt sich wieder in den Lebensdauern der Unterstufen **II** aus (siehe Tab. 5.9). Analog folgen die Lebensdauern der Triplett-Unterstufen **III**, genauer gesagt die Ratenkonstanten, den Größenverhältnissen der gesamten Nullfeldaufspaltungen der Komplexe. Für $\text{Ir}(\text{biqu})_3$, dem Komplex mit der größten Nullfeldaufspaltung, fällt die Lebensdauer des Unterzustands **III** mit $\tau_{III} = 0.36 \mu\text{s}$ am kleinsten aus, für $\text{Ir}(\text{bint})_3$, dem Komplex mit der kleinsten Nullfeldaufspaltung, entsprechend mit $\tau_{III} = 1.2 \mu\text{s}$ am größten. Der Wert für den Unterzustand **III** von $\text{Ir}(\text{Fbiqu})_3$ liegt dazwischen. Dieser Trend spiegelt sich weiterhin in den thermalisierten Emissionslebensdauern bei beispielsweise 77 K wider (siehe Tab. 5.9).

Photophysikalische Eigenschaften wurden für $\text{Ir}(\text{biqu})_3$ in MeTHF, EtOH/MeOH und in PMMA und für $\text{Ir}(\text{Fbiqu})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Die Emissionseigenschaften werden bei tiefen Temperaturen bei den Komplexen unabhängig von der verwendeten Matrix durch die Eigenschaften der Unterstufen des emittierenden Triplett bestimmt und lassen sich bei allen drei Verbindungen quantitativ durch diese beschreiben. Die nicht-radiativen Raten der Triplett-Unterstufen sind wesentlich kleiner als die radiativen Raten. Deshalb zeigen die Komplexe bei Temperaturen von $T < 100 \text{ K}$ Quantenausbeuten von nahezu 100% . Die Emissionslebensdauern bei diesen Temperaturen sind als annähernd radiativ zu werten. Bei höheren Temperaturen verhalten sich die radiativen und nicht-radiativen Raten der verschiedenen Komplex-Matrix-Kombinationen qualitativ jeweils (stark) unterschiedlich, das heißt, ein einheitliches Modell zur Beschreibung der Temperaturverläufe der radiativen und nicht-radiativen Raten kann nicht angewendet werden.

Emissionsverhalten von Ir(biq)₃ in MeTHF und PMMA bei höheren Temperaturen

Die Ir(biq)₃-Komplexe finden in der MeTHF-Matrix/Lösung unabhängig vom Aggregatzustand der Probe eine dominierende Einbausituation vor, die sich durch eine diskrete Aktivierungsenergie und Desaktivierungsrate des löschenden Zustands **Q** ausdrückt. Die Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten lassen sich für Ir(biq)₃ in MeTHF mit Hilfe der drei Triplett-Untersubzustände und einem Ligandenfeldzustand **Q** im gesamten untersuchten Temperaturbereich beschreiben. Die Aktivierungsenergie, die aufgebracht werden muss um den Zustand **Q** zu populieren, beträgt $\Delta E_Q = 2350 \text{ cm}^{-1}$. Die Aktivierungsenergie ist damit im Vergleich zu Ir(ppy)₃ oder Ir(F-CN-ppy)₃ um mindestens 2000 cm^{-1} kleiner¹², entsprechend ist die relative Besetzungszahl von Zustand **Q** bei Umgebungstemperatur für Ir(biq)₃ mit $n_Q \approx 5 \times 10^{-6}$ um etwa vier Größenordnung größer als für Ir(ppy)₃ oder Ir(F-CN-ppy)₃. Bei einer nicht-radiativen Desaktivierungsrate des Zustands **Q**¹³ von $k_Q = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ergibt sich bei Umgebungstemperatur eine strahlungslose Desaktivierungsrate von $k_Q(300 \text{ K}) \approx 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$, während die radiative Rate lediglich $k^r(300 \text{ K}) = 5 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ beträgt. Dementsprechend nimmt die Photolumineszenz-Quantenausbeute bei Umgebungstemperatur einen Wert von 10 % an. Bei Temperaturen von $T < 150 \text{ K}$ betragen die relativen Besetzungszahlen $n_Q < 10^{-10}$ und die strahlungslose Desaktivierung über den Zustand **Q** ist vernachlässigbar. Eine höhere Quantenausbeute kann durch eine energetische Destabilisierung des Zustands **Q** und einer damit verbundenen Anhebung der Aktivierungsenergie erreicht werden. Dies könnte durch den Austausch eines Liganden durch einen Liganden mit höherer Ligandenfeldstärke erreicht werden, vorausgesetzt der Übergangstyp ändert sich dadurch nicht vom favorisierten MLCT- zum LC-Typ (vgl. Kap. 3.4.1).

In PMMA finden die Komplexe aufgrund der amorphen inhomogenen Natur der polymeren Matrix verschiedene lokale Umgebungen vor (vgl. [184, 228, 327–329]). Die unterschiedlichen Umgebungseinflüsse führen zu einer inhomogenen Verteilung von Einbaulagen. Je nach Einbaulage unterscheiden sich die Eigenschaften des emittierenden Triplett-Zustands sowie des Ligandenfeldzustands **Q**. Bezüglich des Triplett-Zustands variieren die Nullfeldaufspaltungen und die individuellen Lebensdauern der Triplett-

¹²Für Ir(ppy)₃ oder Ir(F-CN-ppy)₃ lässt sich lediglich ein Minimalwert für die Aktivierungsenergie von etwa 4300 cm^{-1} angeben (siehe Kap. 4.3).

¹³Die radiative Rate des Zustands **Q** ist vernachlässigbar klein.

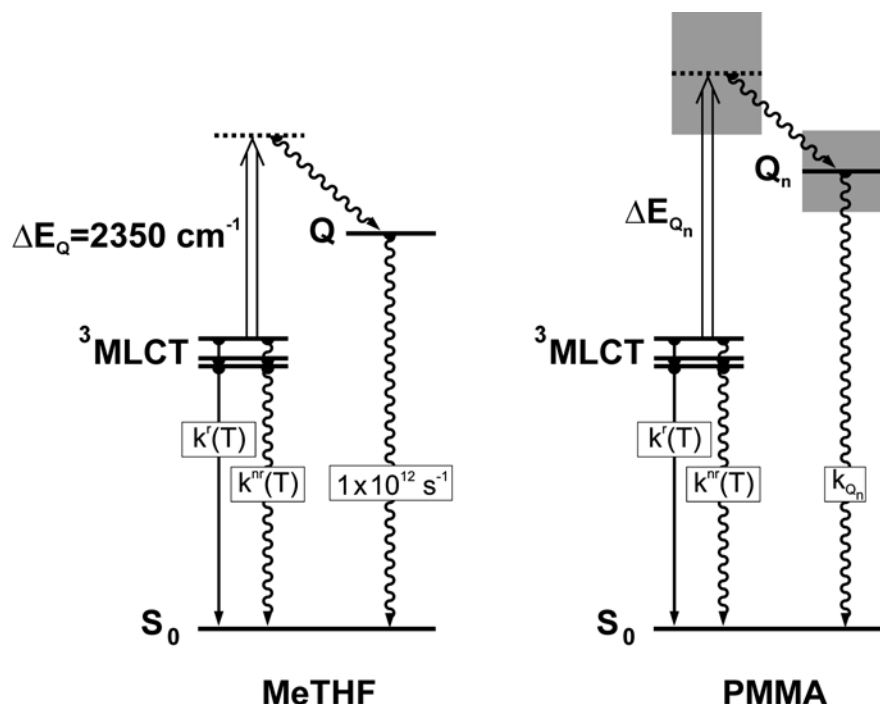


Abbildung 5.23: Modelle für Ir(biq)₃ in MeTHF und PMMA. In der MeTHF-Matrix existiert für Ir(biq)₃ eine dominierende Einbaulage, entsprechend findet man eine diskrete Aktivierungsenergie und Desaktivierungsrate des löschenden Zustands **Q**. In der polymeren PMMA-Matrix finden die Komplexe verschiedene lokale Umgebungen vor, die sich auf die energetische Lage des Zustands **Q_n**, die Aktivierungsenergie ΔE_{Q_n} und die Desaktivierungsrate k_{Q_n} je nach Einbaulage unterschiedlich auswirken. Die unterschiedlichen Einbaulagen werden durch den Index n repräsentiert.

Unterzustände.¹⁴ Diese Variation fällt für Ir(biq)₃ in PMMA relativ moderat aus und äußert sich durch eine geringfügige Abweichung des Abklingverhaltens der Emission im Temperaturbereich von $1.8 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$. Einen deutlich größeren Umgebungseinfluss erfahren die energetische Lage des Zustands **Q_n**, die Aktivierungsenergie ΔE_{Q_n} und die Desaktivierungsrate k_{Q_n} .¹⁵ Der überwiegende Umgebungseinfluss bezüglich des Zustands **Q** wird der Rigidität der PMMA-Matrix zugeschrieben. In einer rigiden Matrix kann eine Relaxation der Komplexstruktur im angeregten Zustand gar nicht oder nur eingeschränkt stattfinden. Dies verhindert eine energetische Stabilisierung von Ligandenfeldzuständen im Vergleich zum freien Komplex oder zum Komplex in Lösung. [166, 168, 183, 184, 302, 330] Außerdem kann ein durch die Besetzung eines Liganden-

¹⁴Einen vergleichbaren Umgebungseinfluss findet man beispielsweise bei Triplett-Zuständen einiger Übergangsmetallkomplexe in unterschiedlichen Matrizen (vgl. Kap. 4.1.6, [76, 208, 249, 252, 275]).

¹⁵Die unterschiedlichen Einbaulagen werden durch den Index n repräsentiert.

feldzustands hervorgerufener Bindungsbruch, der meist zu sehr hohen nicht-radiativen Desaktivierungsraten führt [42, 151, 152, 171, 331, 332], in der festen Matrix unterbunden werden. [150, 184, 310] Durch die Inhomogenität von PMMA fallen die Eigenschaften der Ligandenfeldzustände \mathbf{Q}_n für jede Einbaulage individuell aus. Für die energetische Lage sowie die Aktivierungsenergie existieren inhomogene Verteilungen (in Abb. 5.23 durch die grau hinterlegten Bereiche dargestellt). Die *mittlere* Aktivierungsenergie wird für Ir(biq)₃ in PMMA höher als in MeTHF angenommen. Da allerdings die Verteilungsfunktionen für die Aktivierungsenergie ΔE_{Q_n} und die Desaktivierungsrate k_{Q_n} nicht bekannt sind, können keine quantitativen Aussagen über die jeweiligen Größen getroffen werden.

Bedingt durch die höhere mittlere Aktivierungsenergie, die durch die rigide PMMA-Matrix bewirkt wird, setzt die Zunahme der nicht-radiativen Rate aufgrund einer thermischen Besetzung von löschenden Zuständen \mathbf{Q}_n im Vergleich zu Ir(biq)₃ in MeTHF bei einer höheren Temperatur ein. Diese Temperatur liegt im Bereich von $150\text{ K} < T < 200\text{ K}$. Der Anstieg der nicht-radiativen Rate bei Temperaturen oberhalb von $T \approx 200\text{ K}$ fällt für Ir(biq)₃ in PMMA weniger stark aus als im vergleichbaren Temperaturbereich in MeTHF. Der Grund für dieses Verhalten liegt in der inhomogenen Verteilung der Aktivierungsenergien, die durch lokale Unterschiede in der Rigidität der PMMA-Matrix hervorgerufen wird. Bei $T \approx 200\text{ K}$ wird nur bei wenigen Komplexen der löschende Zustand thermisch besetzt. Wird die Temperatur erhöht, werden auch bei Komplexen mit höheren Aktivierungsenergien ΔE_{Q_n} Ligandenfeldzustände signifikant bevölkert. Da sich das Abklingverhalten aus einer Überlagerung aus individuellen Abklingkurven der verschiedenen Einbaulagen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten zusammensetzt, weichen die gemessenen Kurven mit steigender Temperatur immer mehr vom monoexponentiellen Verhalten ab.

Der oben beschriebene Rigiditätseffekt bewirkt, dass die Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in PMMA bei Umgebungstemperatur mit $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 52\%$ einen deutlich höheren Wert annimmt als vergleichsweise in Lösung ($\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 10\%$ in MeTHF, $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 2.5\%$ in EtOH/MeOH). Allerdings zeigt die Quantenausbeute von Ir(biq)₃ in PMMA einen Abfall im Bereich der Umgebungstemperatur von beispielsweise $\Phi_{PL}(260\text{ K}) = 74\%$ auf $\Phi_{PL}(320\text{ K}) = 41\%$. Bei einer Anwendung dieses Komplexes als Emittter in OLEDs kann es zu temperaturabhängigen Farbverschiebungen bei Displays und Beleuchtungselementen kommen. Diese Aussagen gelten qualitativ auch für Ir(Fbiq)₃ und Ir(bint)₃.

Emissionsverhalten von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH, $\text{Ir}(\text{Fbiqua})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF bei höheren Temperaturen

Das Temperaturverhalten der radiativen und nicht-radiativen Raten und damit der Emissionslebensdauern und Photolumineszenz-Quantenausbeuten von $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH, $\text{Ir}(\text{Fbiqua})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF werden in gefrorener Lösung durch die Triplett-Unterstufen bestimmt. Das ändert sich mit dem Phasenübergang festflüssig. Allen drei Emitter-Matrix-Systemen ist gemeinsam, dass mit dem Erweichen und Schmelzen der jeweiligen Matrix (vgl. [182, 312, 315, 333–335]) die nicht-radiativen Raten zunehmen und bis zur Umgebungstemperatur stark ansteigen. Parallel zu diesem Verhalten sinken die radiativen Raten beim Phasenübergang und mit zunehmender Temperatur.

Für die Beschreibung des Temperaturverhaltens der Emissionseigenschaften der Komplex-Matrix-Kombinationen $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH, $\text{Ir}(\text{Fbiqua})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF bei höheren Temperaturen greift keines der beiden in Abb. 5.23 erläuterten Modelle. Es ist bemerkenswert, dass bei $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in MeTHF der Phasenübergang der Matrix keine signifikanten Auswirkungen auf die radiativen und nicht-radiativen Raten zeigt. Bei $\text{Ir}(\text{biqua})_3$ in EtOH/MeOH, $\text{Ir}(\text{Fbiqua})_3$ und $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF hingegen wirkt sich der Aggregatzustand der jeweiligen Matrix entscheidend auf die Emissionseigenschaften der Komplexe aus.¹⁶ Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Für das Verhalten der radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsraten beim Phasenübergang der Matrix und in flüssiger Lösung bei den letztgenannten Emitter-Matrix-Systemen sollen die nachfolgenden Ausführungen als Erklärungsansatz dienen.

Bei der Anregung eines in Lösung befindlichen Komplexes ruft die Änderung der elektronischen Struktur zwischen Grund- und angeregtem Zustand eine Störung der Solvathülle hervor und führt zu einer Relaxation der Lösungsmittelmoleküle bzw. -dipole und des Komplexes. [157, 182] In flüssiger Lösung liegen die Zeitkonstanten der Relaxation der Solvathülle im Pikosekundenbereich [334, 336] und sind im Vergleich zur Lebensdauer des angeregten Zustands kurz. Im Bereich des Übergangs von der flüssigen in die glasartige Phase verlängern sich aufgrund einer Zunahme der Viskosität der Matrix die Relaxationszeiten der Solvathülle und können im Bereich der Lebensdauer des angeregten Zustands liegen. [182, 333, 334, 336] Bei $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF wurde in der Nähe des Schmelzpunktes bei beispielsweise $T = 140 \text{ K}$ die kurze Komponente in der Abklingkurve als Relaxation der Solvathülle interpretiert (siehe Abb.

¹⁶Photophysikalische Eigenschaften in gefrorener Lösung wurden bereits diskutiert.

5.20). Schließlich, in gefrorener Lösung, ist die Relaxation der Lösungsmittelmoleküle weitgehend blockiert, und die Relaxationszeiten der Matrix sind relativ zur Triplett-Lebensdauer lang und vernachlässigbar. Eine Relaxation ist behindert, somit bleibt durch die Umgebung im angeregten Zustand die Grundzustandsgeometrie weitgehend erhalten. In flüssiger Lösung hingegen bewirkt die Relaxation der Solvathülle und der Komplexgeometrie im angeregten Zustand eine energetische Stabilisierung des emittierenden Zustands sowie von Ligandenfeldzuständen. Gleichzeitig verringert sich die Aktivierungsenergie, so dass die löschenden Zustände leichter thermisch zu besetzen sind als in gefrorener Lösung. Eine Desaktivierung über Ligandenfeldzustände kann zu einer starken Zunahme der nicht-radiativen Raten mit steigender Temperatur führen. Zudem kann durch die Verzerrung der Grundzustandsgeometrie im angeregten Zustand eine Vergrößerung von Huang-Rhys-Parametern S und eine Rotverschiebung der Emission auftreten. Ein größerer Wert von S sowie die Rotverschiebung der Emission wirken sich nach Gl. 3.5 durch eine Zunahme der nicht-radiativen Raten aus. Weiterhin können in flüssiger Lösung bimolekulare Löschprozesse zum Tragen kommen (vgl. Kap. 3.4.3). Nicht-radiative Desaktivierung der Komplexe durch Sauerstoff oder Excimerenbildung wird jedoch nahezu ausgeschlossen, da die Proben von Sauerstoff weitgehend befreit wurden und stark verdünnt vorlagen. Allerdings wäre eine nicht-radiative Desaktivierung über Exciplexbildung möglich. Der angeregte Übergangsmetallkomplex wechselwirkt mit Lösungsmittelmolekülen und wird dabei meist strahlungslos desaktiviert. Die Exciplexbildung kann zwischen Übergangsmetallkomplexen mit hohem Charge-Transfer-Charakter und polaren, nukleophilen Lösungsmitteln sehr effektiv sein. [337–339] Die untersuchten Emitter-Lösungsmittel-Kombinationen erfüllen diese Voraussetzungen. Die Verwendung eines unpolaren und schwach nukleophilen Lösungsmittels wie Toluol sollte zu einer weniger ausgeprägten Exciplexbildung führen (vgl. [339]). Die Bestimmung der nicht-radiativen Ratenkonstante von Ir(bint)₃ in Toluol bei Raumtemperatur (Messwerte: $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 5\%$, $\tau(300\text{ K}) = 0.8\text{ }\mu\text{s}$) ergab jedoch, dass die nicht-radiative Rate einen größeren Wert ($k^{nr}(300\text{ K}) = 1.2 \times 10^6\text{ s}^{-1}$) annimmt als im vergleichsweise stark polaren und nukleophilen Lösungsmittel MeTHF ($k^{nr}(300\text{ K}) = 1.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}$, siehe Tab. 5.7). Deshalb wird der nicht-radiativen Desaktivierung über Exciplexbildung im Vergleich zu den oben diskutierten Mechanismen eine untergeordnete Rolle zugeschrieben. Das Temperaturverhalten der nicht-radiativen Ratenkonstanten von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH, Ir(Fbiq)₃ und Ir(bint)₃ in MeTHF beim Phasenübergang der Matrix und in flüssiger Lösung wird als Überlagerung der oben beschriebenen Prozesse interpretiert. Eine genaue Untersuchung der einzelnen Prozesse wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiterverfolgt.

Der Temperaturverlauf der radiativen Rate bei den drei Komplex-Matrix-Systemen weicht in flüssiger Lösung zum Teil deutlich vom vorhergesagten Verlauf, der mittels der jeweiligen Tieftemperaturwerte für die Nullfeldaufspaltungen und Ratenkonstanten gemäß Gl. 5.2 errechnet wurde, ab. Das bedeutet, dass sich ähnlich wie für die nicht-radiativen Prozesse die Bedingungen, die die radiativen Desaktivierungsraten bestimmen, in Lösung ändern. Da sich die radiativen Raten direkt proportional zur dritten Potenz der Übergangsenergie verhalten (siehe Gl. 3.4), führt die Rotverschiebung beim Phasenübergang von fest nach flüssig bzw. bei Temperaturerhöhung in Lösung zu einer Abnahme der radiativen Raten. Da sich die energetische Verschiebung der Emissionsspektren bei allen untersuchten Emitttern im Bereich von wenigen hundert Wellenzahlen bewegt, kann sie nicht allein für die teils drastischen Änderungen der radiativen Raten¹⁷ verantwortlich sein. Eine wesentliche Rolle dürfte die Verzerrung zwischen Grund- und angeregtem Zustand spielen. Diese Veränderung in der Komplexgeometrie bewirkt hier möglicherweise eine Vergrößerung der energetischen Abstände der durch Spin-Bahn-Kopplung mischenden Zustände und/oder eine Verschlechterung der Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung und damit zu einer Abnahme der radiativen Raten (vgl. [335]). Die Abweichung der radiativen Rate vom berechneten Verlauf bei $\text{Ir}(\text{biqu})_3$ in PMMA (siehe Abb. 5.12) lässt sich analog durch ein Erweichen der PMMA-Matrix im Temperaturbereich oberhalb von etwa 200 K (vgl. [184]) begründen.

¹⁷Beispielsweise bei $\text{Ir}(\text{bint})_3$ in MeTHF nimmt die radiative Rate bei Temperaturerhöhung von 100 K auf 150 K um den Faktor drei ab.

6 Quasi-planar koordinierte Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden

Neben oktaedrisch koordinierten Ir(III)-Komplexen finden in OLEDs oftmals cyclometallierte Pt(II)-Komplexe Verwendung. Im Fokus der Entwicklung und Anwendung stehen bisher vor allem heteroleptische Pt(II)-Komplexe mit zweizähligen Liganden, meist ein C[^]N-koordinierender chromophorer Ligand in Verbindung mit einem oder zwei Hilfsliganden. Auch dreizählige Liganden werden erfolgreich eingesetzt. [180, 291, 340–344] Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit Pt(II)-Verbindungen, die nur einen vierzähligen Liganden aufweisen. [179, 181] Homoleptische Komplexe, wie Pt(ppy)₂ [241, 273, 345, 346], Pt(thpy)₂ [89, 208, 241, 273, 346] oder Pt(ppz)₂ [241, 346] spielen in Bezug auf OLED-Anwendungen eine untergeordnete Rolle. Pt(thpy)₂ zeigt zwar bei Raumtemperatur eine Photolumineszenz-Quantenausbeute von annähernd 60 %, ist aber nicht genügend thermisch stabil und daher durch Sublimation nicht prozessierbar [347]. Allerdings konnten auf dem nasschemischen Weg funktionierende OLEDs hergestellt werden. [348] Pt(ppy)₂ und Pt(ppz)₂ hingegen zeigen bei Raumtemperatur keine nennenswerte Emission. [273, 345] Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Pt(ppy)₂ in MeTHF wurde im Rahmen dieser Arbeit mit $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = 34\%$ gemessen. Bei Raumtemperatur konnte keine Emission detektiert werden. In einem Vorversuch wurden für Pt(ppy)₂ in MeTHF die relativen Emissionsintensitäten im Temperaturbereich von $110\text{ K} \leq T \leq 145\text{ K}$ bestimmt (siehe Abb. 6.1). Bei Temperaturen unterhalb von etwa 110 K deutet sich die Ausbildung eines Plateaus an. Im untersuchten Temperaturbereich fällt die Quantenausbeute bei etwa 120 K stark ab und wird bis etwa 140 K sehr klein. Der Abfall der Photolumineszenz-Quantenausbeute findet in der Nähe des Phasenübergangs fest-flüssig der MeTHF-Matrix statt. Nähere Untersuchungen wurden hierzu nicht durchgeführt, jedoch kann angenommen werden, dass die niedrige Quantenausbeute in Lösung in direktem Zusammenhang mit höheren Freiheitsgraden in flüssiger Phase steht. Beispielsweise wäre durch eine mögliche Ver-

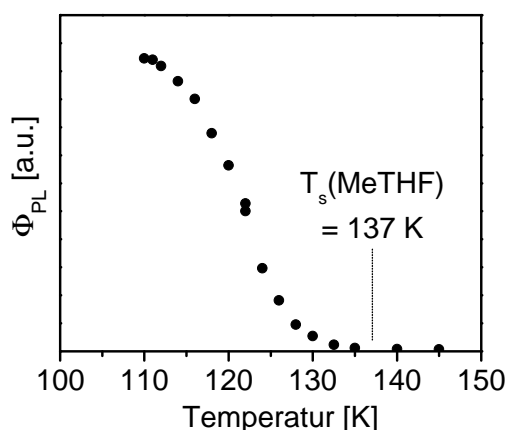


Abbildung 6.1: Temperaturverlauf der relativen integrierten Emissionsintensität von $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ in MeTHF im Bereich des Schmelzpunktes der Matrix.

zerrung zwischen Grund- und angeregtem Zustand eine Stabilisierung von löschenden Ligandenfeldzuständen in flüssiger Phase denkbar (vgl. Kap. 5). Ein Mittel um diesem Verhalten entgegenzuwirken und die Molekülfreiheitsgrade einzugrenzen ist die Erhöhung der Komplexrigidität. In Kap. 5 wurde bereits gezeigt, dass durch eine feste Matrix die Quantenausbeute bei Raumtemperatur erhöht werden kann. Die Stabilisierung der Emittiergeometrie kann jedoch auch intrinsisch auf Komplexebene erfolgen. Bei $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ wurden hierzu die beiden cyclometallisierenden ppy-Liganden miteinander verbrückt. Dadurch entsteht ein vierzähliger Ligand (vgl. [179]). Im Folgenden werden zwei Vertreter dieser neuen Pt(II)-Komplexklasse mit vierzähligen Liganden detailliert untersucht. Die entsprechenden Strukturformeln sind in Abb. 6.2 wiederge-

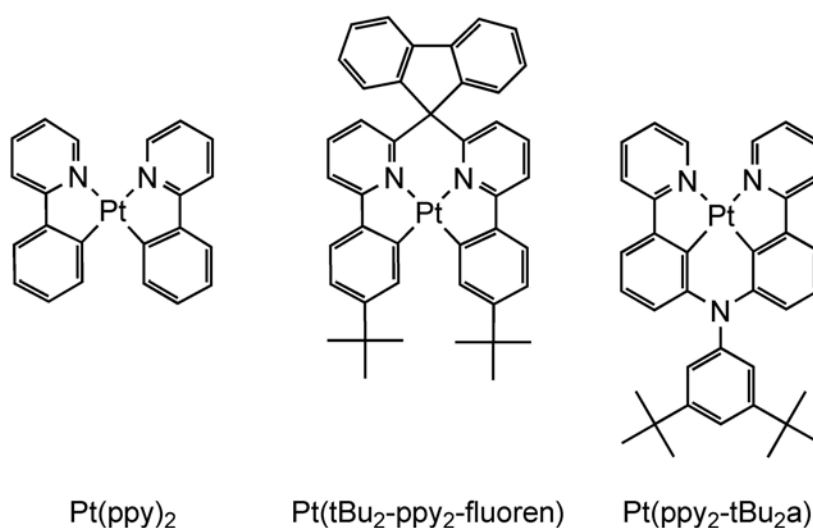


Abbildung 6.2: Strukturformeln

geben. Die Verbrückung erfolgte bei $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ über eine Bis(*tert*-butyl)anilin-Gruppe zwischen den Phenyl-Ringen der ppy-Liganden. Bei $\text{Pt}(\text{tBu}_2\text{-ppy}_2\text{-fluoren})$ wurden die Pyridin-Ringe durch Fluoren verbunden. An den Phenyl-Ringen befinden sich zusätzlich *tert*-Butyl-Gruppen. Diese erhöhen die Löslichkeit, beispielsweise in n-Alkanen, und vermindern die Tendenz zur Aggregation.

6.1 Photophysikalische Charakterisierung von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$

6.1.1 Festkörperstruktur

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Gasphasen-Diffusion von Diethylether in eine Lösung von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in CH_2Cl_2 gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Kristall zeigen sich zwei unterschiedliche Strukturen. In einem Fall beträgt der Pt-Pt-Abstand der zwei benachbarten Formeleinheiten 3.43 Å (siehe Abb. 6.3, Struktur D). Für diese dimere Struktur ist anzunehmen, dass Wechselwirkungen zwischen den Metall-Zentren und den jeweiligen π -Elektronensystemen der Liganden auftreten. Im zweiten Fall (siehe Abb. 6.3, Struktur M) liegt der Abstand der Platinatome zwischen den nächsten Nachbarn bei 5.51 Å. Metall-Metall-Wechselwirkungen haben hier keine wesentliche Bedeutung.

Abb. 6.4 zeigt eine isolierte Formeleinheit der molekularen Struktur D. Das Zentralion weist eine für die d^8 -Elektronenkonfiguration von Platin(II) typische quadratisch-planare Koordination auf. Der Winkel zwischen den Flächennormalen der beiden ppy-Ligandenebenen, die durch die an das Zentralion bindenden bzw. koordinierenden Atome der ppy-Einheiten und dem Metallzentrum aufgespannt werden, beträgt 3.67° . Der Torsionswinkel zwischen den aromatischen Ringen der beiden ppy-Einheiten beträgt jeweils etwa 4° . Es liegt somit eine geringfügige Abweichung von der Planarität vor. Die Winkel zwischen den koordinierenden Atomen der ppy-Einheiten belaufen sich auf $\text{N3-Pt1-C26} = 80.77^\circ$ und $\text{N2-Pt1-C15} = 80.62^\circ$ und sind damit jeweils um etwa 1.4° größer als die analogen Winkel aus der bekannten Struktur von $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ (vgl. [349]). Der Winkel $\text{C15-Pt1-C26} = 92.98^\circ$ fällt hingegen um 6.3° kleiner aus als der vergleichbare Winkel bei $\text{Pt}(\text{ppy})_2$. Auch die Bindungslängen zwischen dem Zentralmetall und den daran koordinierenden C-Atomen fallen mit $\text{Pt1-C15} = 1.964 \text{ Å}$ und $\text{Pt1-C26} = 1.951 \text{ Å}$ bei $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ deutlich kleiner aus als bei $\text{Pt}(\text{ppy})_2$ (2.002 Å ,

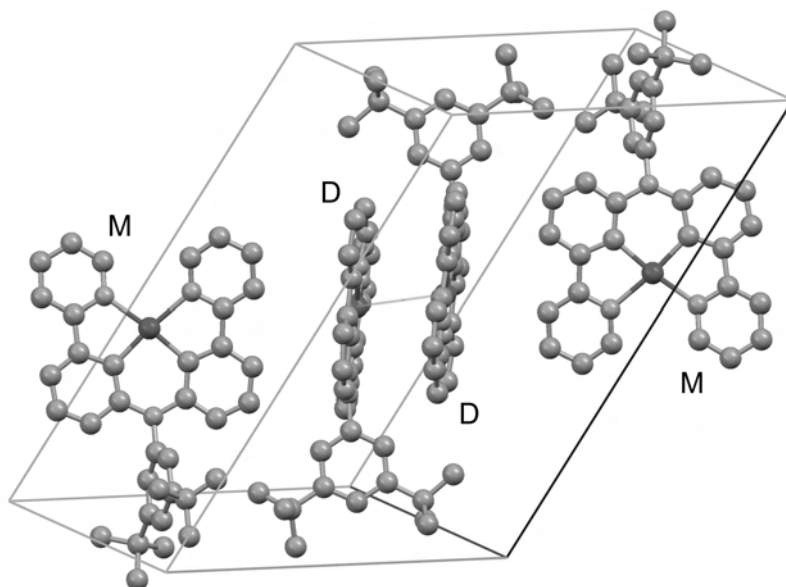


Abbildung 6.3: Elementarzelle und Packung der Pt(ppy₂-tBu₂a)-Komplexe im Kristall. Es zeigen sich zwei unterschiedliche Strukturen M und D.

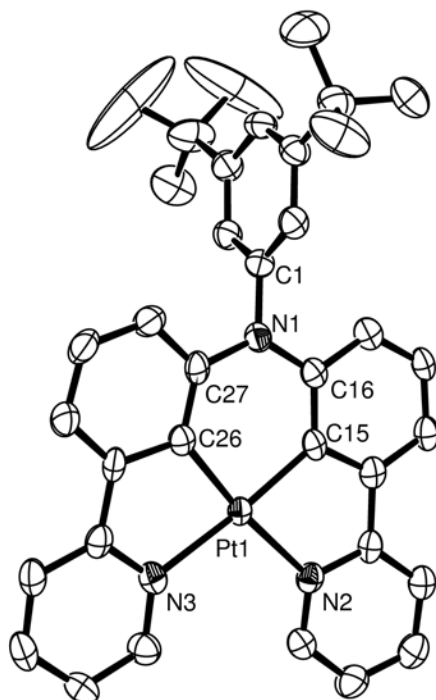


Abbildung 6.4: ORTEP-Plot der Struktur D von Pt(ppy₂-tBu₂a) mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Summenformel	$C_{36}H_{35}N_3Pt$
Molekülmasse [g/mol]	704.75
Kristallgröße [mm]	0.250 x 0.110 x 0.060
Kristallform, -farbe	Plättchen, rot-braun
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.9467(2)
b [Å]	17.1638(4)
c [Å]	20.6679(5)
α [°]	112.109(2)
β [°]	98.488(2)
γ [°]	92.341(2)
Zellvolumen [Å ³]	3215.29(14)
Dichte [g/cm ³]	1.456
Z	4
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.357
F(000)	1400
Temperatur [K]	123
Wellenlänge [Å]	1.54184
Θ -Bereich [°]	2.79 - 66.58
Gemessene Reflexe	24880
Unabhängige Reflexe	10911
R_{int}	0.0278
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	9051
Absorptionskorrektur	semiempirisch
T_{max} / T_{min}	1.00000 / 0.35731
Verfeinerte Parameter / restraints	733 / 0
Qualität des Fits von F^2	1.042
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0295$, $wR_2 = 0.0734$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0371$, $wR_2 = 0.0760$
$\sigma_{fin}(\text{max/min})$ [eÅ ⁻³]	1.793 / -1.101

Tabelle 6.1: Zusammenfassung der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von $Pt(ppy_2-tBu_2a)$.

1.984 Å). Diese Veränderungen bezüglich der Winkel und Bindungslängen werden der Verbrückung der Phenyl-Ringe über das Stickstoffatom N1 zugeschrieben. Das Stickstoffatom N1 und die daran bindenden C-Atome liegen nahezu perfekt in einer Ebene. Der Winkel C16-N1-C27 beträgt 126.31°, die Winkel C1-N1-C27 bzw. C1-N1-C16 betragen jeweils etwa 117°. Der Phenyl-Ring der Bis(*tert*-butyl)phenyl-Gruppe steht annähernd senkrecht zu der Ebene, die von den an N1 bindenden C-Atomen aufgespannt wird. Insgesamt stehen die Bindungslängen und Winkel in sehr gutem Einklang mit einer von Vezzu et al. beschriebenen strukturell sehr ähnlichen Verbindung [179]. In Tab. 6.1 sind die wesentlichen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von Pt(ppy₂-tBu₂a) zusammengefasst.

6.1.2 Spektroskopische Einführung

Abb. 6.5 zeigt das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan bei Umgebungstemperatur und 77 K. Die auftretenden Absorptionsbanden werden unterschiedlichen Übergangstypen zugeordnet. Bei Wellenlängen unterhalb von 300 nm lässt sich eine Bande mit einem Maximum bei $\lambda = 251$ nm ($\epsilon = 4.4 \times 10^4$ l mol⁻¹ cm⁻¹) beobachten (nicht abgebildet). Dieser Bande werden spinerlaubte $\pi - \pi^*$ -Übergänge der ppy-Einheiten des vierzähligen Liganden zugeordnet (vgl. Kap. 4.1.1, 4.2.1, [350, 351]). Im Bereich von 300 nm bis 440 nm liegen weitere inten-

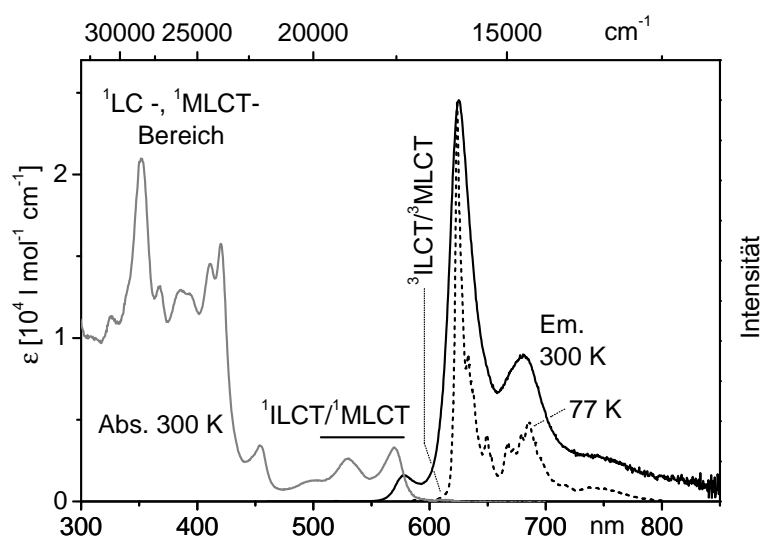


Abbildung 6.5: Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Emissionsspektren wurden unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 530$ nm aufgezeichnet.

sive Banden ($\varepsilon(352\text{ nm}) = 2.1 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\varepsilon(420\text{ nm}) = 1.6 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die spinerlaubten Intra-Ligand- und MLCT-Übergängen zugeschrieben werden. Auf der niederenergetischen Seite schließt sich ein Bereich mit Maxima bei $\lambda = 530\text{ nm}$ ($\varepsilon = 2.6 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und $\lambda = 570\text{ nm}$ ($\varepsilon = 3.3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) an. Diese Banden resultieren aus dem Übergang zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und dem energetisch tiefstliegenden angeregten $^1\text{MLCT}$ -Zustand S_1 . Diese Deutung ergibt sich aus der kombinierten Untersuchung der Anregungs- und Emissionsspektren in diesem Wellenlängenbereich (siehe Kap. 6.1.6). Im Überlappungsbereich zwischen Absorption und Emission beobachtet man eine schwache Bande bei 614 nm ($\varepsilon = 1 \times 10^2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) die dem Übergang aus dem elektronischen Grundzustand S_0 in den energetisch tiefstliegenden angeregten Triplett-Zustand T_1 zugeschrieben wird.

Das Emissionsspektrum zeigt bei Umgebungstemperatur ein Maximum bei $\lambda = 625\text{ nm}$ und ein Nebenmaximum bei $\lambda = 681\text{ nm}$. Auf der hochenergetischen Seite des Emissionsspektrums ist eine Bande bei $\lambda = 578\text{ nm}$ zu beobachten, die mit der Absorptionsbande bei $\lambda = 570\text{ nm}$ überlappt. Diese Bande resultiert aus einer thermischen Rückbesetzung eines höherenergetischen Singulett-Zustands (siehe Kap. 6.1.6). Bei tieferen Temperaturen kann diese Rückbesetzung ausgefroren werden, deshalb ist die entsprechende Emissionsbande im Spektrum bei 77 K nicht beobachtbar. Beim Abkühlen der Probe auf 77 K tritt eine Verschmälerung der Emissionsbanden ein und das Emissionsspektrum ist deutlich strukturiert. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der emittierende Triplett-Zustand ligandenzentrierten Charakter besitzt. Emissionen aus Zuständen mit höherem MLCT-Anteil zeigen durch die stärkere Beteiligung des schweren Zentralmetalls intensivere niederenergetische Metall-Ligand-Schwingungen, die in Kombination mit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung meist zu breiten unstrukturierten Emissionsspektren führen (vgl. Kap. 4.1.1, [41, 76, 259]).

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von $Pt(ppy_2-tBu_2a)$ in entgaster MeTHF-Lösung¹⁸ beträgt bei Umgebungstemperatur $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = (48 \pm 3)\%$ bei einer Emissionslebensdauer von $\tau(300\text{ K}) = 6.4\text{ }\mu\text{s}$. Bei 77 K wurde eine Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = (78 \pm 3)\%$ bei einer Lebensdauer von $\tau(77\text{ K}) = 8.0\text{ }\mu\text{s}$ gemessen. Die Unterschiede in den Quantenausbeute- und Lebensdauerwerten bzw. in den radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten werden der unterschiedlichen Rigidität der MeTHF-Matrix bei Umgebungstemperatur und 77 K zugeschrieben. In Lösung kann

¹⁸Für die Bestimmung der Quantenausbeute wurde MeTHF als Lösungsmittel gewählt, da MeTHF bei 77 K im Gegensatz zu n-Oktan ein Glas bildet und sich deshalb besser als Matrix für die Messungen bei 77 K eignet.

	MeTHF	PMMA
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	625	608
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	48	69
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	6.4	7.3
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	7.5×10^4	9.5×10^4
$k^{nr}(300\text{ K})$ [s^{-1}]	8.1×10^4	4.2×10^4
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	600	605
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	78	75
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	8.0	7.8
$k^r(77\text{ K})$ [s^{-1}]	9.8×10^4	9.6×10^4
$k^{nr}(77\text{ K})$ [s^{-1}]	2.8×10^4	3.2×10^4

Tabelle 6.2: Photophysikalische Daten von Pt(ppy₂-tBu₂a) in MeTHF bzw. PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K.

eine geometrische Veränderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand stattfinden, im gefrorenen MeTHF-Glas wird diese Verzerrung weitgehend unterdrückt.¹⁹ Als Indiz für die Verzerrung in Lösung kann die Verschiebung des Emissionsmaximums von $\lambda(77\text{ K}) = 600\text{ nm}$ auf $\lambda(300\text{ K}) = 625\text{ nm}$ gesehen werden. Verwendet man eine polymere PMMA-Matrix, in der die in geringer Konzentration dotierten Pt(ppy₂-tBu₂a)-Moleküle ($c \ll 1\text{ Gew.}\%$) nahezu identische Umgebungsbedingungen bei Raumtemperatur und 77 K vorfinden, so sind die Ratenkonstanten bei den beiden Temperaturen im Vergleich zu den Ratenkonstanten in MeTHF fast unverändert.²⁰ Außerdem bleibt die Lage des Emissionsmaximums in PMMA konstant. Photophysikalische Daten bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Tab. 6.2 zusammengefasst.

6.1.3 Elektronische Struktur

Beim Abkühlen einer verdünnten n-Oktan-Lösung von Pt(ppy₂-tBu₂a) von Umgebungstemperatur auf 77 K lässt sich bereits eine deutliche Linienverschmälerung be-

¹⁹Eine Geometrieänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei Übergang kann sich sowohl auf die radiativen als auch auf die nicht-radiativen Raten auswirken (siehe Kap. 5, im Besonderen Kap. 5.3.2).

²⁰Diese Aussage gilt, wenn die Besetzungszahlen der an der Emission beteiligten Zustände bei beiden Temperaturen identisch sind. Wegen der moderaten Nullfeldaufspaltung (siehe Kap. 6.1.3) des emittierenden Triplets ist dies näherungsweise der Fall.

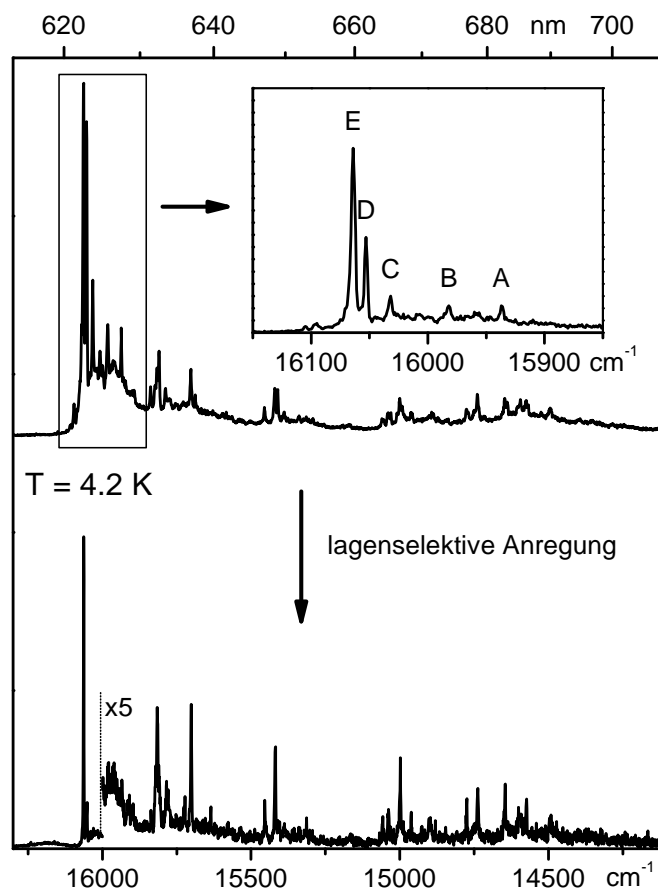


Abbildung 6.6: Emissionsspektren von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in *n*-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l) unter nicht selektiver Anregung (oben) sowie unter selektiver Anregung der Einbaulage E (unten). Der Bereich der rein elektronischen Übergänge ist für das nicht selektiv angeregte Emissionsspektrum vergrößert dargestellt. Es lassen sich fünf intensive Einbaulagen identifizieren, die Linien resultieren jeweils aus dem Übergang vom Triplett-Unterzustand **II** in den elektronischen Grundzustand.

obachten (siehe Abb. 6.5). Kühlt man zu tieferen Temperaturen ab, so erhält man Spektren mit Linienbreiten im unteren einstelligen Wellenzahlenbereich. Diese Technik der Linienverschmälerung durch die Verwendung einer (poly-)kristallinen Matrix wie *n*-Oktan wird als Shpol'skii-Spektroskopie bezeichnet (siehe Kap. 3.8). Abb. 6.6 (oben) zeigt das Emissionsspektrum bei nicht-selektiver Anregung bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K. Das Spektrum setzt sich aus einer überlagerten Emission verschiedener Einbaulagen sowie einer breiten inhomogenen Emission zusammen. Auf der hochenergetischen Seite des Emissionsspektrums lassen sich fünf intensive Linien beobachten (Abb. 6.6, vergrößerter Ausschnitt). Diese Linien treten resonant in Anregung und Emissi-

on auf und stellen rein elektronische Übergänge verschiedener Einbaulagen dar. Es sei vorweggenommen, dass diese Linien aus den Übergängen von Triplett-Unterzustand **II** in den elektronischen Grundzustand der jeweiligen Einbaulage resultieren. Unter Verwendung eines durchstimmbaren Lasersystems ist es möglich, die Chromophore einer bestimmten Einbaulage selektiv anzuregen und unabhängig zu untersuchen. Abb. 6.6 (unten) zeigt beispielsweise das lagenselektiv angeregte Emissionsspektrum von Einbaulage E mit dem elektronischen Ursprung **II**→**0** (0-0) und Schwingungssatelliten bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K. Obwohl Einbaulage E die intensivste Emission zeigt, ist Einbaulage A durch seine spektral relativ isolierte Position besser zu weiteren Untersuchungen geeignet.

Abb. 6.7 zeigt den Bereich der rein elektronischen Übergänge zwischen den Triplett-Unterzuständen **I**, **II**, **III** und dem Singulett-Grundzustand von Einbaulage A in Anregung und Emission bei unterschiedlichen Temperaturen und magnetischen Flussdichten. Die Emissionsspektren wurden unter lagenselektiver Anregung in einen energetisch höher liegenden Schwingungssatelliten und das Anregungsspektrum unter lagenselektiver Detektion auf einem energetisch niedriger liegenden Schwingungssatelliten aufgezeichnet. Bei einer Temperatur von $T = 1.5$ K lässt sich in Emission eine scharfe Linie bei $\bar{\nu} = 15936 \text{ cm}^{-1}$ beobachten (siehe Abb. 6.7, links unten). Diese Linie resultiert aus dem Übergang **II**→**0** (0-0). Eine Erhöhung der Temperatur führt zum Herauswachsen einer zweiten schwachen Linie im Abstand von 11 cm^{-1} bei $\bar{\nu} = 15947 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande entspricht dem Übergang **III**→**0** (0-0). Beide Übergänge treten resonant in Anregung und Emission auf und lassen sich so eindeutig als elektronische Ursprünge identifizieren. Aus dem Intensitätsverhältnis der Linien im Anregungsspektrum lässt sich schließen, dass der Übergang **II**→**0** (0-0) eine größere Erlaubtheit besitzt als der Übergang **III**→**0** (0-0). Darum zeigt sich der Übergang **III**→**0** (0-0) selbst bei einer Temperatur von 15 K im Vergleich zum Übergang **II**→**0** (0-0) wenig intensiv.

Der Übergang **I**↔**0** (0-0) kann ohne Anwendung eines äußeren Magnetfeldes weder in Emission noch in Anregung detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass dieser Übergang im Vergleich zu **II**→**0** (0-0) und **III**→**0** (0-0) eine geringe Erlaubtheit besitzt. Erst unter Magnetfeldeinfluss gewinnt der Übergang **I_B**→**0** (0-0) aus dem magnetfeldgestörten Zustand **I_B** mit zunehmendem Magnetfeld an Intensität und dominiert die Emission ab einer magnetischen Flussdichte von etwa $B = 8 \text{ T}$ (siehe Abb. 6.7, rechts). Dieses Verhalten wird durch eine magnetfeldinduzierte Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterzustände bewirkt. Als weiterer magnetfeldinduzierter Effekt erfahren die Übergänge **I_B**→**0** (0-0) und **III_B**→**0** (0-0) eine energetische Verschiebung. Die spektrale Position des Übergangs **II_B**→**0** (0-0) verändert sich im untersuchten Bereich von

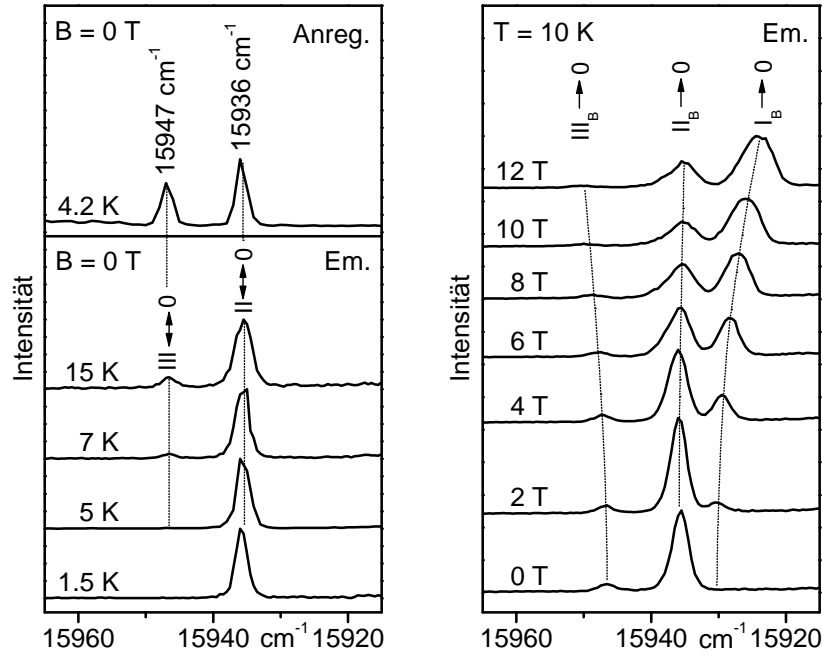


Abbildung 6.7: Spektren im Bereich der elektronischen Ursprünge der Einbaulage A von $Pt(ppy_2-tBu_2a)$ in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l). Auf der linken Seite (unten) sind Emissionsspektren bei unterschiedlichen Temperaturen unter selektiver Anregung in den energetisch höher liegenden Singulett-Zustand S_1 ($\bar{\nu}_{exc} = 0 \rightarrow S_1$ (0-0) = 17237 cm^{-1}) gezeigt. Das Anregungsspektrum (links oben) wurde auf einem Schwingungssatelliten ($\bar{\nu} = II \rightarrow 0$ (0-0) – 643 cm^{-1}) detektiert. Auf der rechten Seite sind Emissionsspektren bei unterschiedlichen magnetischen Flussdichten dargestellt.

$0 \text{ T} \leq B \leq 12 \text{ T}$ hingegen nicht wesentlich. $III_B \rightarrow 0$ (0-0) erscheint bei einem äußeren Magnetfeld von $B = 12 \text{ T}$ im Vergleich zur Situation ohne äußeres Feld um etwa 4 cm^{-1} zu höherer Energie verschoben, während der Übergang $I_B \rightarrow 0$ (0-0) um 6 cm^{-1} rotverschoben auftritt. Streng genommen lässt sich der Übergang $I_B \rightarrow 0$ (0-0) erst bei magnetischen Flussdichten von $B \geq 1 \text{ T}$ detektieren. Da sich die Übergangsenergien von $II_B \rightarrow 0$ (0-0) und $III_B \rightarrow 0$ (0-0) im Bereich von $0 \text{ T} \leq B \leq 1 \text{ T}$ nur marginal ändern, wird für den Übergang $I_B \rightarrow 0$ (0-0) angenommen, dass sich dessen Übergangsenergie zwischen Nullfeld und $B = 1 \text{ T}$ ebenfalls nicht signifikant ändert. Der Übergang $I \leftrightarrow 0$ (0-0) bei Nullfeld wird deshalb mit $\bar{\nu} = 15930 \text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Durch eine kombinierte Analyse der Emissionsspektren bei verschiedenen Temperaturen und magnetischen Flussdichten ist es möglich, die Übergänge zwischen den Unterniveaus **I**, **II** und **III** des emittierenden Triplets T_1 und dem elektronischen Grundzustand S_0 der Einbaulage A zu identifizieren. Die gesamte Nullfeldaufspaltung kann mit $\Delta E_{III,I} = 17 \text{ cm}^{-1}$ und die energetische Aufspaltung der Unterzustände **I**

Einbaulage	A	B	C	D	E
I → 0 (0-0) [cm^{-1}]	15930	15975.5	16025	16046.5	16057
II → 0 (0-0) [cm^{-1}]	15936	15981	16031	16052	16063
III → 0 (0-0) [cm^{-1}]	15947	15992	16042.5	16064	16074
$\Delta E_{II,I}$ [cm^{-1}]	6	5.5	6	5.5	6
$\Delta E_{III,I}$ [cm^{-1}]	17	16.5	17.5	17.5	17
0 → S ₁ (0-0) [cm^{-1}]	17237	17270	17351	17371	17408
$\Delta E_{S_1,I}$ [cm^{-1}]	1307	1295	1326	1325	1351

Tabelle 6.3: Übergangsenergien und energetische Aufspaltungen der Unterzustände des emittierenden Triplets der fünf intensivsten Einbaulagen von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan. Außerdem ist die Energie des 0-0-Übergangs aus dem elektronischen Grundzustand in den angeregten Singulett-Zustand **S**₁ sowie die Singulett-Triplett-Aufspaltung der jeweiligen Einbaulage angegeben (siehe Kap. 6.1.6), die Ergebnisse wurden zur Vollständigkeit vorweggenommen.

und **II** mit $\Delta E_{II,I} = 6 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden. Die Ergebnisse der analogen Untersuchungen an den Einbaulagen B bis E sind in Tab. 6.3 zusammengefasst. Die Nullfeldaufspaltungsparameter zeigen eine moderate Variation. Dieses Verhalten scheint für in n-Alkan-Matrizen dotierte cyclometallierte Pt(II)-Komplexe typisch zu sein (vgl. [208, 241]). Eine deutlich größere Variationsbreite der energetischen Aufspaltungen wurde beispielsweise bei verschiedenen Ir(III)-Komplexen festgestellt. [41, 249, 252] Nach einem von Yersin et al. entwickelten empirischen Zusammenhang zwischen Nullfeldaufspaltung und MLCT-Charakter [33, 76, 89, 128, 143, 144] lässt sich der emittierende Triplett **T**₁ von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan als überwiegend ligandenzentriert mit signifikanten MLCT-Beimischungen klassifizieren.

6.1.4 Abklingverhalten: Triplett-Emission und Spin-Gitter-Relaxation

Abb. 6.8 zeigt das Abklingverhalten von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan bei unterschiedlichen ausgewählten Temperaturen. Die Anregung erfolgte nicht-selektiv bei $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$. Die Detektion wurde am Übergang **II**→**0** (0-0) ($\bar{\nu}_{det} = 16063 \text{ cm}^{-1}$) der intensivsten Einbaulage E vorgenommen. Bei Temperaturen unterhalb von 10 K lässt sich ein biexponentielles Abklingverhalten beobachten. Die kurze Komponente in den

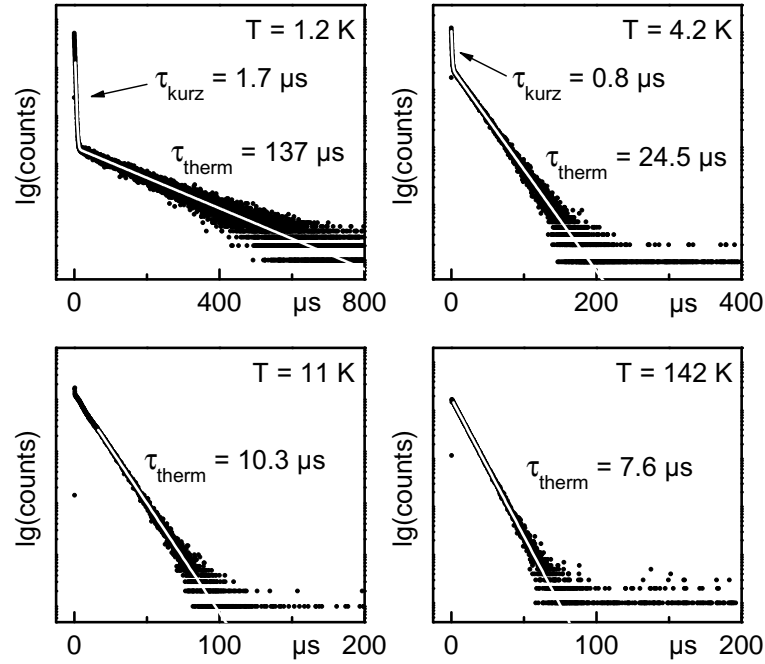


Abbildung 6.8: Abklingverhalten von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$) bei verschiedenen Temperaturen. Die Anregung erfolgte nicht-selektiv bei $\lambda_{exc} = 355 \text{ nm}$, die Detektion bei $\bar{\nu}_{det} = \text{II} \rightarrow \text{0}$ (0-0) = 16063 cm^{-1} (Einbaulage E).

Abklingkurven wird überwiegend der Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterszuständen **II** und **I** zugeschrieben. Ab einer Temperatur von 10 K verlaufen die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse in relativ kurzen Zeitbereichen und sind in den Abklingkurven nicht mehr detektierbar. Bei höheren Temperaturen ist somit nur noch monoexponentielles Abklingen zu beobachten. Die entsprechenden Zeitkonstanten der monoexponentiellen Abklingkurven sowie die der langen Komponenten bei tiefen Temperaturen ($T < 10 \text{ K}$) können der thermalisierten Emission der Triplett-Unterszustände zugeordnet werden.

Das Abklingverhalten der thermalisierten Emission von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in n-Oktan wurde im Temperaturbereich von $1.2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ gemessen (siehe Abb. 6.9). Die experimentellen Daten der Emissionslebensdauern können mit Hilfe von Gl. 4.1 beschrieben werden. Aus den hochauflösten Spektren sind die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterszustände $\Delta E_{II,I} = 6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 17 \text{ cm}^{-1}$ bekannt (siehe Tab. 6.3). Dadurch reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 4.1 auf drei. Eine Anpassung dieser Gleichung an den Temperaturgang der thermalisierten Emissionslebensdauer (siehe Abb. 6.9) liefert die individuellen Lebensdauern $\tau_I = 139 \mu\text{s}$, $\tau_{II} = 3.4 \mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 10.8 \mu\text{s}$ der Triplett-Unterszustände. Mit $\tau_I = 139 \mu\text{s}$ ist der Übergang aus dem Triplett-Unterszustand **I** in den elektronischen Grundzustand im

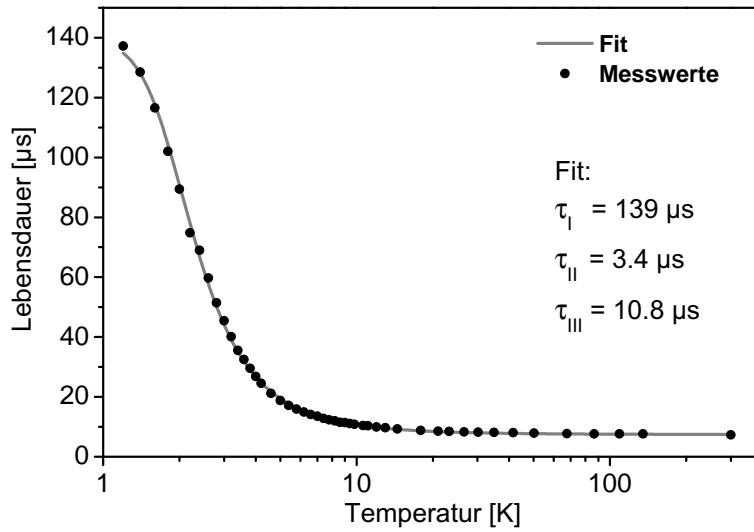


Abbildung 6.9: Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionslebensdauer von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Anregung erfolgte nicht-selektiv bei $\lambda_{exc} = 355$ nm, die Detektion bei $\bar{\nu} = \text{II} \rightarrow \text{0} (0-0) = 16063 \text{ cm}^{-1}$ (Einbaulage E). Die Fit-Kurve stellt eine Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten dar.

Vergleich zu den Übergängen **II** \rightarrow **0** und **III** \rightarrow **0** stark verboten. Bemerkenswert ist, dass der Triplett-Unterszustand **II** eine wesentlich kürzere Lebensdauer besitzt als Unterszustand **III**. Dieses Verhalten konnte bereits bei Pt(ppy)₂ und Pt(thpy)₂ beobachtet werden. [222, 241]

Die Detektion des Abklingverhaltens erfolgte auf dem Übergang **II** \rightarrow **0** (0-0). Die kurze Komponente in den Abklingkurven, die im Temperaturbereich von $1.2 \text{ K} \leq T < 10 \text{ K}$ auftritt, ist auf eine vergleichsweise langsame Spin-Gitter-Relaxation zwischen den Triplett-Unterszuständen **II** und **I** zurückzuführen. Kurz nach dem Anregungspuls befindet sich das System nicht im thermischen Gleichgewicht. Erst durch Spin-Gitter-Relaxation stellen sich die Besetzungszahlen der Triplett-Unterszustände gemäß der Boltzmann-Verteilung ein (vgl. [143, 221]). Bei Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan verlaufen diese Spin-Gitter-Relaxationsprozesse bei tiefen Temperaturen im µs-Bereich, das thermische Gleichgewicht stellt sich erst nach einigen µs ein. Während dieser Zeit wird der Triplett-Unterszustand **II** durch (radiative und nicht-radiative) Relaxation in den elektronischen Grundzustand (Ratenkonstante k_{II}) und durch Spin-Gitter-Relaxation in Unterszustand **I** (Ratenkonstante $k_{slr_{II}}$) depopuliert. Die experimentell zugängliche Desaktivierungsrate von Triplett-Unterszustand **II**, die sich aus der kurzen Komponente des Abklingverhaltens ergibt, setzt sich somit wie folgt zusammen:

$$k_{II}^{exp} = k_{II} + k_{slr_{II}} \quad (6.1)$$

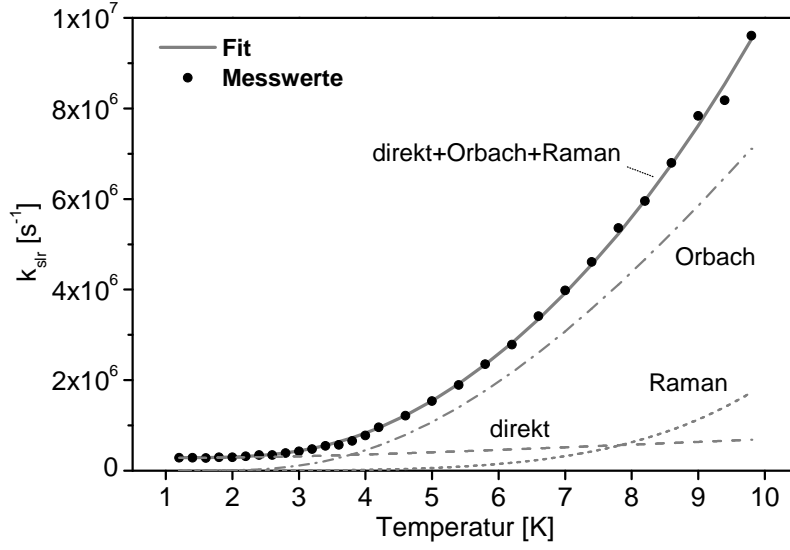


Abbildung 6.10: Temperaturabhängigkeit der Rate der Spin-Gitter-Relaxation von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$). Die durchgezogene Linie stellt die Anpassung von Gl. 6.2 an die experimentellen Daten dar. Die einzelnen Beiträge der verschiedenen Spin-Gitter-Relaxationsprozesse (direkter, Orbach- und Raman-Prozess) sind jeweils separat eingezeichnet.

Die Desaktivierungsrate $k_{II} = \frac{1}{\tau_{II}} = \frac{1}{3.4 \mu\text{s}}$ ist aus dem Fit der Temperaturabhängigkeit der thermalisierten Emissionslebensdauer bekannt. Bei einer Temperatur von beispielsweise $T = 1.2 \text{ K}$ beträgt die kurze Komponente $\frac{1}{k_{II}^{\text{exp}}} = \tau_{\text{kurz}} = 1.7 \mu\text{s}$. Mit Hilfe von Gl. 6.1 lässt sich die Zeitkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zu $\tau_{slr_{II}}(1.2 \text{ K}) = 3.4 \mu\text{s}$ bestimmen.

Die Spin-Gitter-Relaxationsprozesse zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit (vgl. Kap. 3.6, [143, 221]). Abb. 6.10 zeigt den Temperaturgang der Spin-Gitter-Relaxationsrate $k_{slr_{II}}$. Die experimentellen Daten lassen sich mit Hilfe einer Kombination aus direktem (Gl. 3.16), Orbach- (Gl. 3.18) und Raman-Prozess (Gl. 3.20) gemäß

$$k_{slr_{II}}(T) = k_{slr}^{\text{direkt}} + k_{slr}^{\text{Orbach}} + k_{slr}^{\text{Raman}} \quad (6.2)$$

beschreiben. Die in Zusammenhang mit den Gln. 3.16, 3.18 und 3.20 in Kap. 3.6 definierten Zustände **a**, **b** und **c** entsprechen hier den drei Triplet-Untersubzuständen **I**, **II** und **III**. Aus den hochauflösten Spektren sind die energetischen Aufspaltungen $\Delta E_{II,I} = 6 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta E_{III,I} = 17 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,II} = 11 \text{ cm}^{-1}$ bekannt. Eine Anpassung von Gl. 6.2 an den Temperaturverlauf der Spin-Gitter-Relaxationsrate (siehe Abb. 6.10) liefert Werte für die Parameter $R = 20 \text{ s}^{-1}\text{K}^{-5}$, $C_{II,I} = 2.8 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $C_{III,I} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ und $C_{III,II} = 3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$. Die verschiedenen Prozesse der Spin-

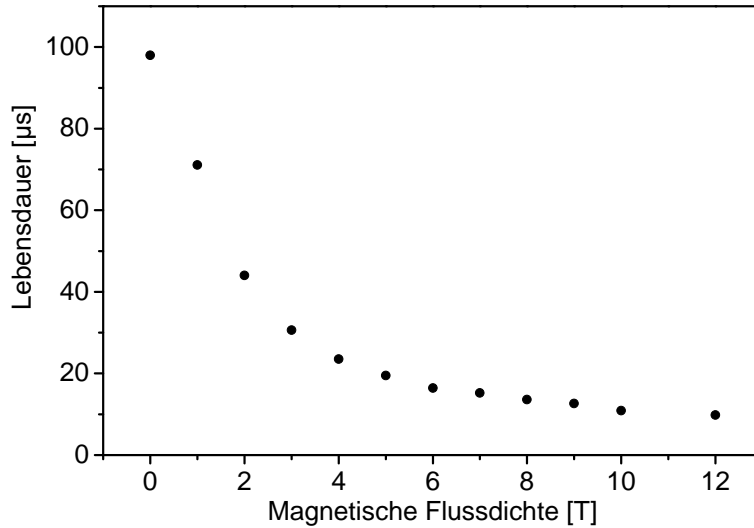


Abbildung 6.11: Magnetfeldabhängigkeit der Emissionslebensdauer von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l) bei einer Temperatur von $T = 1.8$ K. Die Anregung erfolgte nicht-selektiv bei $\lambda_{exc} = 355$ nm, die Detektion bei $\bar{\nu} = \mathbf{II} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) = 16063 cm^{-1} (Einbaulage E).

Gitter-Relaxation wirken sich je nach Temperatur unterschiedlich stark auf die Gesamtrate aus. Bei tiefen Temperaturen ($1.2 \text{ K} \leq T < 2.5 \text{ K}$) wird die Spin-Gitter-Relaxation ausschließlich durch den direkten Prozess bestimmt. Ab einer Temperatur von etwa 2.5 K setzt der Orbach-Prozess ein und dominiert die Gesamtrate ab etwa 4 K bis 10 K. Der Raman-Prozess liefert ab etwa 5 K einen signifikanten Beitrag zur Spin-Gitter-Relaxationsrate. Eine rechnerische Fortsetzung der Temperaturgänge der einzelnen Spin-Gitter-Relaxationsprozesse hin zu höheren Temperaturen zeigt, dass der Raman-Prozess bedingt durch seine T^5 -Abhängigkeit ab einer Temperatur von etwa 15 K die Gesamtrate dominiert.

Neben der Temperaturabhängigkeit wurde außerdem die Abhängigkeit der thermalisierten Emissionslebensdauer von der magnetischen Flussdichte bei tiefer Temperatur ($T = 1.8 \text{ K}$) untersucht. Abb. 6.11 zeigt die entsprechende Auftragung der Emissionslebensdauer in Abhängigkeit von der magnetischen Flussdichte. Bei $T = 1.8 \text{ K}$ ($B = 0 \text{ T}$) findet aufgrund des relativ kleinen energetischen Abstands der Unterzustände **I** und **II** von $\Delta E_{II,I} = 6 \text{ cm}^{-1}$ eine signifikante thermische Rückbesetzung von Triplett-Unterzustand **II** statt. Die detektierbare thermalisierte Emissionslebensdauer von $\tau(1.8 \text{ K}) = 98 \mu\text{s}$ setzt sich aus einer Boltzmann-gewichteten mittleren Lebensdauer der Triplett-Unterzustände **I** und **II** zusammen. Das äußere Magnetfeld bewirkt eine Vergrößerung des energetischen Abstands der Unterzustände **I** und **II** von $\Delta E_{II,I}(0 \text{ T}) = 6 \text{ cm}^{-1}$ auf $\Delta E_{II,I}(12 \text{ T}) = 12 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Abb. 6.7). Durch

die größere energetische Aufspaltung reduziert sich die relative Besetzungszahl von Triplett-Unterzustand **II**. Dies hat zur Folge, dass der im Vergleich zum Übergang **I**→**0** stärker erlaubte Übergang **II**→**0** einen vernachlässigbaren Beitrag zur thermalisierten Emission bei $B = 12\text{ T}$ liefert. Aufgrund dieses Verhaltens sollte sich die thermalisierte Emissionslebensdauer verlängern. Tatsächlich fällt jedoch die Emissionslebensdauer von einem Wert von $98\text{ }\mu\text{s}$ bei Nullfeld mit zunehmendem Magnetfeld zunächst stark ab und nähert sich asymptotisch einem Wert von etwa $10\text{ }\mu\text{s}$. Durch das Magnetfeld wird eine Mischung der Wellenfunktionen der Triplett-Unterzustände bewirkt. Dadurch erlangt der Übergang aus dem magnetfeldgestörten Unterzustand **I_B** in den elektronischen Grundzustand Dipolerlaubtheit. Dies hat zur Folge, dass die Lebensdauer von Unterzustand **I_B** mit zunehmender magnetischer Flussdichte sinkt. Die Lebensdauer von $\tau(T = 1.8\text{ K}, B = 12\text{ T}) = 10\text{ }\mu\text{s}$ kann dem magnetfeldgestörten Triplett-Unterzustand **I_B** zugeordnet werden. Über die individuellen Lebensdauern der magnetfeldgestörten Triplett-Unterzustände **II** und **III** ist aufgrund der vorhandenen Datenbasis keine Aussage möglich.

6.1.5 Gesamtemissionsspektren, Schwingungssatelliten

In der bisherigen Betrachtung wurden im Wesentlichen die rein elektronischen Übergänge diskutiert. Im Folgenden soll nun näher auf die zu den elektronischen Ursprüngen gehörenden Schwingungsbanden eingegangen werden. In Abb. 6.12 sind Emissionsspektren von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in n-Oktan bei unterschiedlichen Temperaturen und magnetischen Flussdichten dargestellt. Die Emissionsspektren geben Auskunft über die vibronischen Eigenschaften des elektronischen Grundzustands. Die Spektren wurden unter Anregung in den Singulett-Zustand **S₁** ($\bar{\nu} = 17237\text{ cm}^{-1}$, siehe Kap. 6.1.6) aufgezeichnet. Die Lagenselektivität bleibt bei Anregung in den Übergang **0**→**S₁** (0-0) erhalten. Die Energieskala in Abb. 6.12 gibt den energetischen Abstand zum jeweiligen dominierenden elektronischen Ursprung an. Bei $T = 4.2\text{ K}$ ($B = 0\text{ T}$) wird die Emission durch den Übergang **II**→**0** (0-0) dominiert. Dieser Übergang zeigt mit einer Lebensdauer von $\tau_{II} = 3.4\text{ }\mu\text{s}$ eine relativ hohe Erlaubtheit. Diese ist Voraussetzung für das Auftreten von Franck-Condon-Moden. Die Schwingungssatelliten im Spektrum werden deshalb Franck-Condon-Aktivität zugeschrieben, obwohl Progressionen und Kombinationsschwingungen nicht eindeutig identifiziert werden können. Aus den Intensitätsverhältnissen zwischen dem rein elektronischen Übergang und den auftretenden Schwingungssatelliten kann auf Huang-Rhys-Parameter von $S < 0.1$ für alle beobachteten Moden geschlossen werden. Bei derart kleinen Werten von S besitzen weitere

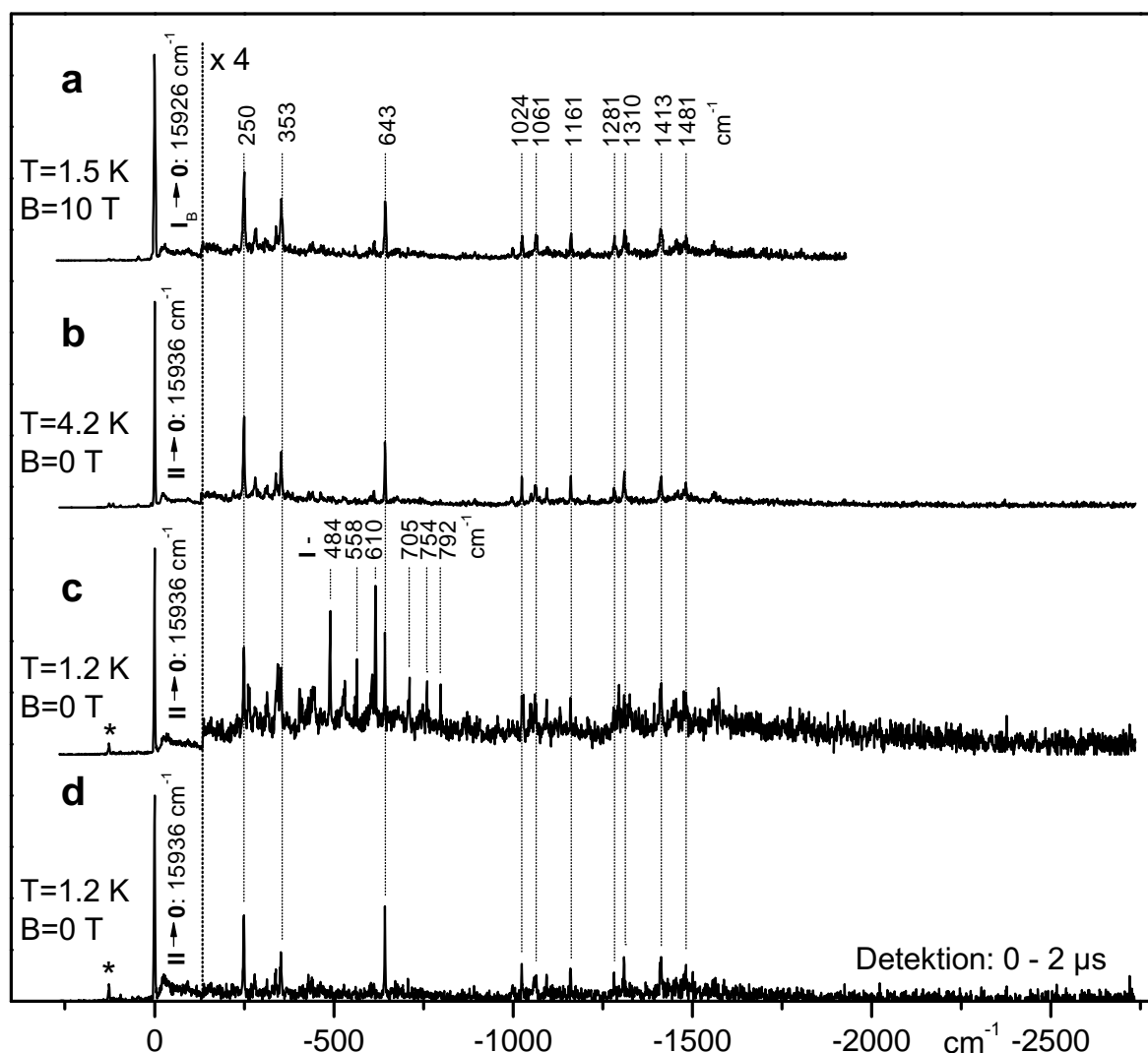


Abbildung 6.12: Emissionsspektren von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l) bei unterschiedlichen Temperaturen und magnetischen Flussdichten (Einbaulage A). Die Anregung erfolgte selektiv bei $\bar{\nu} = 0 \rightarrow S_1$ ($0-0$) = 17237 cm⁻¹. Die Energieskala wurde jeweils relativ zum rein elektronischen Übergang angegeben. Der dominierende Desaktivierungsmechanismus der Spektren a und b beruht auf Franck-Condon-Aktivität. Im Spektrum c treten zusätzlich Herzberg-Teller-Moden auf, die dem Übergang von Triplett-Unterzustand **I** in den elektronischen Grundzustand zugeordnet werden. Spektrum d zeigt die zeitaufgelöste Emission, detektiert im Bereich von 0 – 2 μs nach dem Anregungspuls. Dieses Spektrum kann der Emission aus Triplett-Unterzustand **II** zugeordnet werden. Andere Einbaulagen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet. Die Spektren wurden jeweils auf den elektronischen Ursprung normiert.

Progressionsglieder im Vergleich zum elektronischen Ursprung vernachlässigbare Intensitäten, die im Bereich des Signalrauschens liegen und deshalb nicht vom Emissionsuntergrund unterschieden werden können. Derart kleine Werte für S treten typischerweise dann auf, wenn beim elektronischen Übergang nahezu keine Geometrieänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand stattfindet.

Bei einer Temperaturerniedrigung von $T = 4.2\text{ K}$ auf $T = 1.2\text{ K}$ treten neben den bereits beobachteten Schwingungssatelliten vor allem im Bereich von $450\text{ cm}^{-1} - 800\text{ cm}^{-1}$ relativ zu den rein elektronischen Übergängen weitere Linien auf (siehe Abb. 6.12, Spektrum c). Diese zusätzlichen Schwingungssatelliten bilden keine detektierbaren Progressionen und Kombinationen. Die Energie dieser Moden entspricht typischen Metall-Ligand-Schwingungen. [89] Das Spektrum wird, wie bei $T = 4.2\text{ K}$, vom Übergang $\text{II} \rightarrow \text{0}$ (0-0) dominiert. Da sich die Abklingzeiten der Emission aus Triplett-Unterniveau II und der thermalisierten Emission bei einer Temperatur von 1.2 K deutlich unterscheiden (siehe Abb. 6.8), ist es möglich, durch zeitaufgelöste Detektion ein der Emission aus Triplett-Unterniveau II zuzuordnendes Kurzzeitspektrum aufzuzeichnen (siehe Abb. 6.12, Spektrum d). Das Zeitfenster für die Detektion wurde im Bereich $0 - 2\text{ }\mu\text{s}$ nach dem Anregungspuls gelegt und liegt damit im Emissionsbereich der kurzen Komponente des Abklingverhaltens. Die Vibrationssatellitenstruktur des Kurzzeitspektrums deckt sich mit der im Spektrum bei $T = 4.2\text{ K}$ (Abb. 6.12, Spektrum c). Die Schwingungssatelliten werden deshalb eindeutig dem Übergang $\text{II} \rightarrow \text{0}$ zugeschrieben. Die im Gesamtemissionsspektrum (Abb. 6.12, Spektrum c) zusätzlich auftretenden Metall-Ligand-Schwingungen werden dem Übergang $\text{I} \rightarrow \text{0}$ zugeordnet. Die Intensität dieses Übergangs wird ausschließlich durch die Schwingungsmoden getragen, der rein elektronische Übergang $\text{I} \rightarrow \text{0}$ (0-0) ist vergleichsweise stark verboten und nicht detektierbar. Die dem Übergang $\text{I} \rightarrow \text{0}$ (0-0) zugeordneten Schwingungssatelliten werden deshalb als Herzberg-Teller-Moden klassifiziert.

6.1.6 Singulett-Zustand S_1 , verzögerte Fluoreszenz

Abb. 6.13 zeigt das Anregungsspektrum im Bereich der Absorptionsbanden ($530 - 590\text{ nm}$), die Übergängen in $^1\text{MLCT}$ -Zustände zugeschrieben wurden (siehe Abb. 6.5), bei einer Temperatur von $T = 4.2\text{ K}$. Die Detektion erfolgte selektiv bei $\bar{\nu} = \text{II} \rightarrow \text{0}$ (0-0) = 15936 cm^{-1} (Einbaulage A). Mit einem energetischen Abstand von $\Delta\bar{\nu} = 1301\text{ cm}^{-1}$ zur Detektion lässt sich bei $\bar{\nu} = 17237\text{ cm}^{-1}$ eine intensive Linie mit einer Halbwertsbreite von etwa 2.5 cm^{-1} beobachten. Im Bereich zwischen $15936\text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 17237\text{ cm}^{-1}$ treten Linien auf (nicht dargestellt), die im Vergleich zur Linie bei

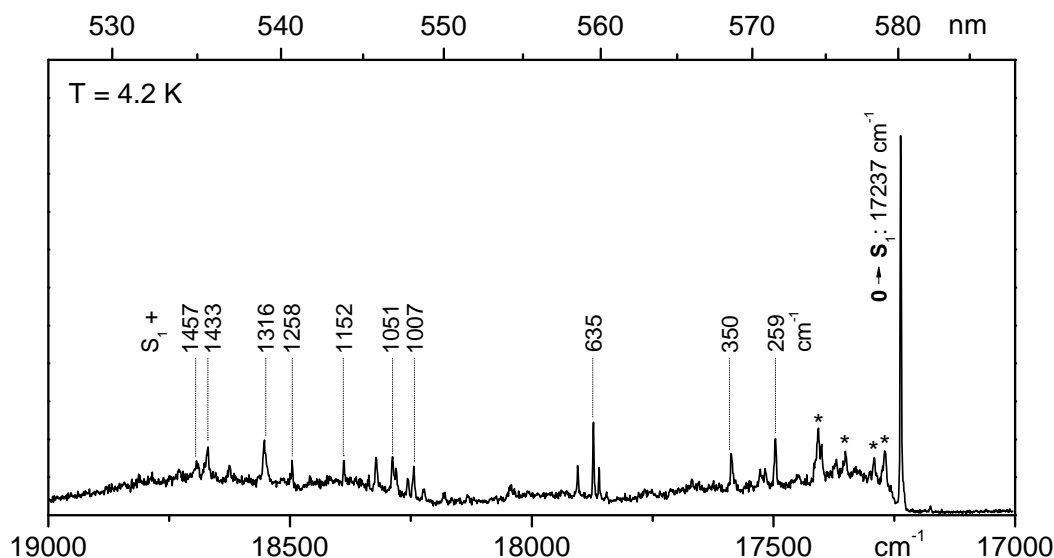


Abbildung 6.13: Anregungsspektrum im Bereich des Übergangs $0 \rightarrow S_1$ von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l). Die Detektion erfolgte selektiv bei $\bar{\nu}_{det} = II \rightarrow 0$ (0-0) = 15936 cm⁻¹. Das Spektrum wurde bezüglich der Charakteristik des Laserfarbstoffs nicht intensitätskorrigiert. Andere Einbaulagen sind mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

$\bar{\nu} = 17237$ cm⁻¹ eine sehr niedrige Intensität aufweisen.²¹ Diese Linien werden Schwingungsmoden des Triplets T_1 zugeordnet. Aus dem Intensitätsverhältnis zwischen den Schwingungssatelliten und der Linie bei $\bar{\nu} = 17237$ cm⁻¹ lässt sich ableiten, dass es sich bei dieser Linie um keine dem T_1 -Term zugehörige Schwingung handeln kann. Bekräftigt wird diese Aussage durch die Untersuchung dieser Linie unter Magnetfeldeinfluss (siehe Abb. 6.14, links). Die Linie bei $\bar{\nu} = 17237$ cm⁻¹ zeigt mit zunehmendem Magnetfeld keine signifikanten Veränderungen, weder energetische Verschiebungen noch eine Aufspaltung oder ein Aufspaltungsmuster wie es die Triplett-Untersätze **I**, **II** und **III** zeigen. Die Linie bei $\bar{\nu} = 17237$ cm⁻¹ wird deshalb dem rein elektronischen Übergang in den Singulett-Zustand S_1 zugeordnet. Analoge Untersuchungen wurden an den Einbaulagen B bis E durchgeführt. Die Übergangsenergien der rein elektronischen Übergänge $0 \rightarrow S_1$ (0-0) und die Singulett-Triplett-Aufspaltungen $\Delta E_{S_1, I}$ der

²¹Obwohl das Anregungsspektrum bezüglich des Intensitätsprofils des Farbstofflasers nicht korrigiert wurde, kann der Intensitätsunterschied zwischen den Linien im Bereich von 15936 cm⁻¹ < $\bar{\nu}$ < 17237 cm⁻¹ und der Linie bei $\bar{\nu} = 17237$ cm⁻¹ auf etwa zwei bis drei Größenordnungen abgeschätzt werden.

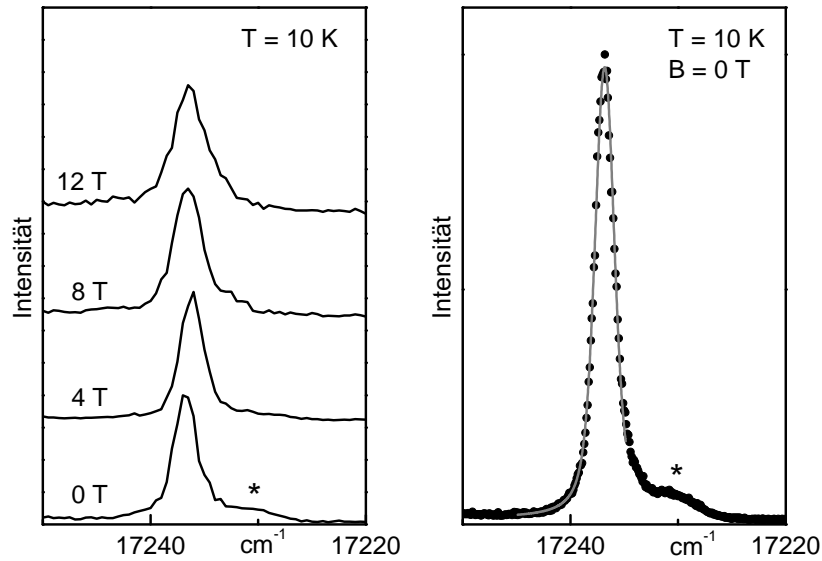


Abbildung 6.14: Anregungsspektren im Bereich des rein elektronischen Übergangs $0 \rightarrow S_1$ von $Pt(ppy_2-tBu_2a)$ in n-Oktan ($c \approx 3 \times 10^{-5}$ mol/l) unter selektiver Detektion bei $\bar{\nu} = II \rightarrow 0$ ($0-0$) = 15936 cm^{-1} (Einbaulage A). Die mit einem Stern (*) gekennzeichnete Schulter auf der niederenergetischen Seite ist einer anderen Einbaulage zuzuordnen. Links: Anregungsspektren bei unterschiedlichen magnetischen Flussdichten. Rechts: Anpassung der Linienform mittels eines Voigt-Profiles.

Einbaulagen A bis E sind in Tab. 6.3 aufgeführt. Die Singulett-Triplett-Aufspaltungen zeigen eine moderate Variation.

In Abb. 6.14 (rechts) ist das Anregungsspektrum im Bereich des rein elektronischen Übergangs $0 \rightarrow S_1$ in höherer experimenteller Auflösung dargestellt. Die Auswertung des Linienprofils lässt Schlüsse auf die inhomogene bzw. homogene Verbreiterung der Linie zu. Die Linie kann mit Hilfe eines Voigt-Profiles [352, 353], also einer Faltung eines Gauß- mit einem Lorentz-Profil²², angepasst werden. Ein Fit des Voigt-Profiles an die experimentellen Daten liefert die Halbwertsbreiten des Lorentz-Anteils $\Delta\bar{\nu}_L = 1.1 \text{ cm}^{-1}$ und des Gauß-Anteils $\Delta\bar{\nu}_G = 1.5 \text{ cm}^{-1}$ ²³ der gefalteten Funktionen. Mit Hilfe der Halbwertsbreite $\Delta\bar{\nu}_L$ des Lorentz-Anteils, also des Anteils der durch die homogene Verbreiterung der Linie bestimmt wird, kann die Lebensdauer τ_{S_1} des Zustands S_1 bestimmt

²²Die Anpassung des Linienprofils entweder mit einer Gauß- oder mit einer Lorentz-Funktion liefert kein zufriedenstellendes Ergebnis.

²³Der Gauß-Anteil setzt sich zusammen aus der inhomogenen Linienverbreiterung und der Apparatefunktion, die bei der verwendeten Gerätekonfiguration des Spektrometers einer Gauß-Funktion mit einer Halbwertsbreite von etwa 0.5 cm^{-1} entspricht.

Emission II \rightarrow 0 [cm ⁻¹]	Anregung 0 \rightarrow S ₁ [cm ⁻¹]
250	259
353	350
643	635
1024	1007
1061	1051
1161	1152
1281	1258
1310	1316
1413	1433
1481	1457

Tabelle 6.4: Schwingungsenergien von Franck-Condon-aktiven Moden des elektronischen Grundzustands (Emission: **II** \rightarrow **0**) und des angeregten Zustands **S**₁ (Anregung: **0** \rightarrow **S**₁) von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan.

werden (vgl. [89, 131, 221, 354]). Anhand der Heisenbergschen Unschärferelation lässt sich die Lebensdauer gemäß

$$\tau_{S_1} \approx \frac{1}{2\pi c \Delta \bar{\nu}_L} \quad (6.3)$$

zu $\tau_{S_1} = 5$ ps abschätzen. Diese kurze Lebensdauer des **S**₁-Zustands ist einer effektiven strahlungslosen Desaktivierung durch Intersystem-Crossing in den **T**₁-Zustand zuzuschreiben. Die Intersystem-Crossing-Rate beträgt demnach $k_{S_1 \rightarrow T_1} = 2 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ und ist vergleichbar mit den Werten, die aus der Literatur für weitere Pt(II)-Komplexe bekannt sind (vgl. [89, 131, 355]).

Neben dem rein elektronischen Übergang **0** \rightarrow **S**₁ (0-0) bei $\bar{\nu} = 17237 \text{ cm}^{-1}$ treten im Anregungsspektrum in Abb. 6.13 bei höheren Energien eine Reihe weiterer Linien auf. Diese Linien werden als Schwingungssatelliten des **S**₁-Zustands interpretiert und aufgrund der Erlaubtheit des Übergangs **0** \rightarrow **S**₁ durch Franck-Condon-Aktivität begründet. Das Anregungsspektrum wurde hinsichtlich des Intensitätsprofils des durchstimmbaren Farbstofflasers nicht korrigiert. Eine Bestimmung von Huang-Rhys-Parametern ist deshalb nicht möglich. In Tab. 6.4 ist ein Vergleich der Schwingungsenergien des angeregten Zustands **S**₁ aus dem Anregungsspektrum (siehe Abb. 6.13) mit

den Schwingungsenergien des elektronischen Grundzustands aus den Emissionsspektren (siehe Abb. 6.12) aufgeführt. Die Schwingungsenergien in Anregung und Emission korrelieren trotz einer gewissen Schwankungsbreite gut. Daraus lässt sich schließen, dass die Kraftkonstanten im Grund- und angeregten Zustand ähnlich sind. Aus dem Tieftemperatur-Anregungsspektrum (Abb. 6.13) lässt sich außerdem schließen, dass die Absorptionen bei Raumtemperatur im Bereich von 510-590 nm (siehe Abb. 6.5) nahezu ausschließlich dem Übergang $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{S}_1$ zugeschrieben werden können.

Mit Hilfe der von Strickler und Berg hergeleiteten Gleichung [356]

$$k^r = 2.880 \times 10^{-9} n^2 \langle \bar{\nu}^{-3} \rangle_{av}^{-1} (g_u/g_o) \int \frac{\epsilon(\bar{\nu})}{\bar{\nu}} d\bar{\nu} \quad (6.4)$$

mit

$$\langle \bar{\nu}^{-3} \rangle_{av}^{-1} = \frac{\int I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}}{\int \bar{\nu}^{-3} I(\bar{\nu}) d\bar{\nu}} \quad (6.5)$$

($\epsilon(\bar{\nu})$: Absorptionsspektrum, $I(\bar{\nu})$: Emissionsspektrum, n : Brechungsindex, g_u , g_o : Multiplizität des unteren bzw. oberen Zustands, $\bar{\nu}$: Wellenzahl) lässt sich aus der Absorptionsbande im Bereich von 510-590 nm und dem Emissionsspektrum von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan (siehe Abb. 6.5) die radiative Rate des Übergangs $\mathbf{S}_1 \rightarrow \mathbf{0}$ zu $k_{S_1}^r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ abschätzen.²⁴ Der Übergang $\mathbf{S}_1 \leftrightarrow \mathbf{0}$ besitzt demnach eine für Singulett-Übergänge geringe Erlaubtheit.

Mit den Informationen aus den hochaufgelösten Tieftemperatur-Spektren lässt sich das Emissionsverhalten bei 77 K und Raumtemperatur in Abb. 6.5 interpretieren. Hierbei soll besonders auf die Bande bei $\lambda = 578 \text{ nm}$ eingegangen werden. Bei tiefen Temperaturen kann diese Bande nicht beobachtet werden, die Emission erfolgt ausschließlich aus dem angeregten Triplett-Zustand \mathbf{T}_1 . Mit zunehmender Temperatur nimmt die Besetzungszahl des Singulett-Zustands \mathbf{S}_1 zu, so dass bei Raumtemperatur eine thermalisierte Emission aus dem \mathbf{S}_1 - und dem \mathbf{T}_1 -Zustand beobachtet werden kann. Die Emissionsbande bei $\lambda = 578 \text{ nm}$ wird dem Übergang $\mathbf{S}_1 \rightarrow \mathbf{0}$ zugeordnet. Diese Bande resultiert somit aus einer thermischen Rückbesetzung des \mathbf{S}_1 -Zustands aus dem \mathbf{T}_1 -Zustand. Dieses Phänomen ist unter dem Begriff *verzögerte Fluoreszenz* bekannt, oder genauer formuliert als thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz. [40, 128, 357–361] Aufgrund der für einen Singulett-Übergang relativ kleinen radiativen Rate von $k_{S_1}^r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ zeigt die Bande der verzögerten Fluoreszenz ($\lambda_{max} = 578 \text{ nm}$) in den Emissionsspektren bei höheren Temperaturen eine vergleichsweise niedrige Intensität.

²⁴Gl. 6.4 gilt unter den Voraussetzungen, dass der zu untersuchende Übergang eine hohe Erlaubtheit besitzt ($\epsilon > 8000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und sich die Konfiguration der beiden am Übergang beteiligten Zustände nicht wesentlich ändert. Diese Voraussetzungen sind teilweise verletzt, deshalb darf der angegebene Wert lediglich als Abschätzung gesehen werden.

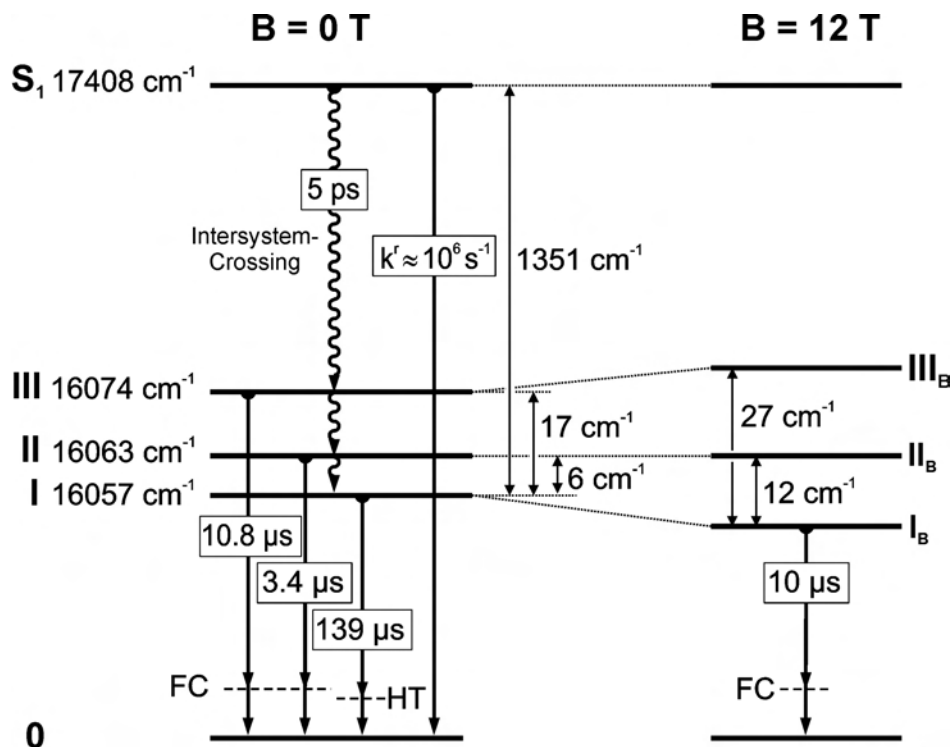


Abbildung 6.15: Energieniveauschemata von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan (Einbaulage E) bei magnetischen Flussdichten von $B = 0 \text{ T}$ und $B = 12 \text{ T}$. Die individuellen Lebensdauern der Triplett-Untersätze resultieren aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 6.9). Die Lebensdauer von Zustand S_1 wurde aus der Linienform in Anregung abgeleitet (siehe Abb. 6.14). Die radiative Desaktivierungsrate von S_1 wurde mit Hilfe des Absorptionsspektrums in Abb. 6.5 abgeschätzt. Ebenfalls abgebildet sind Energieniveaus für typische Franck-Condon (FC) und Herzberg-Teller-Schwingungsmoden (HT).

Die bisherigen Ergebnisse, die vor allem aus den hochaufgelösten Spektren und dem Temperaturverhalten der Emissionslebensdauer gewonnen wurden, lassen sich in einem Energieniveauschema für die emittierenden Triplett-Untersätze und den angeregten Singulett-Zustand S_1 von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan zusammenfassen (siehe Abb. 6.15). Photophysikalische Daten sind für die intensivste Einbaulage E dargestellt.

6.1.7 Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Prozesse

Im Folgenden werden Emissionseigenschaften, wie die Bandenstruktur der Emissionsspektren, die Photolumineszenz-Quantenausbeute sowie die radiativen und nicht-radiativen Raten von Pt(ppy₂-tBu₂a) im Temperaturbereich von $1.3 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$

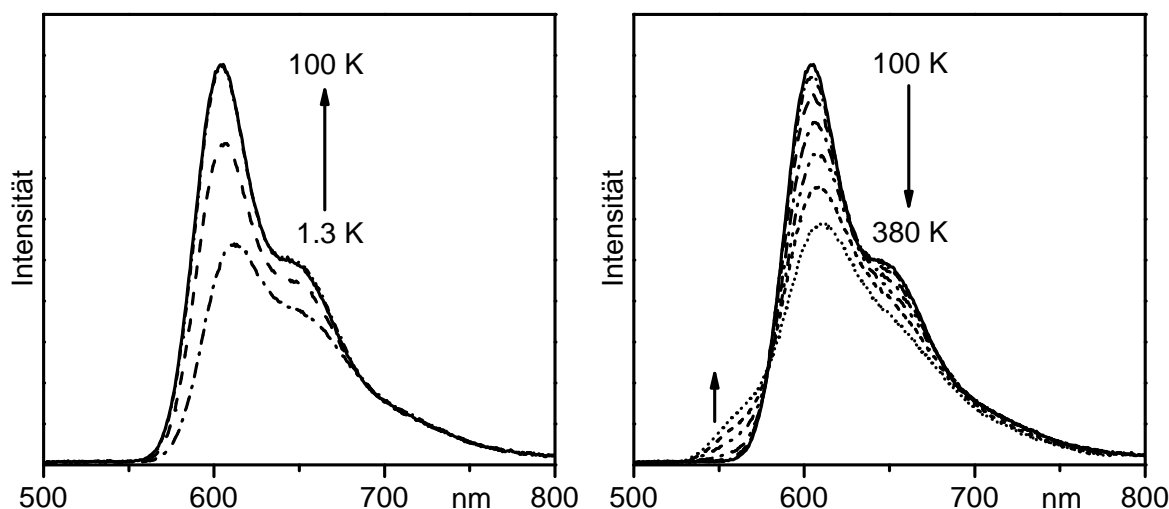


Abbildung 6.16: Emissionsspektren von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%) bei unterschiedlichen Temperaturen (links: $T = (1.3, 2.6, 6, 100)$ K, die Spektren bei 6 K und 100 K sind nahezu deckungsgleich; rechts: $T = (100, 150, 200, 250, 300, 340, 380)$ K). Die Intensitäten der Spektren sind vergleichbar. Ab einer Temperatur von etwa 150 K nimmt die Intensität der Bande mit dem Maximum bei $\lambda = 605$ nm mit steigender Temperatur stetig ab, während bei etwa $\lambda = 560$ nm eine Emissionsbande herauswächst.

untersucht. Von besonderem Interesse ist hierbei der obere Temperaturbereich, in dem eine verstärkte thermische Besetzung des S_1 -Zustands erwartet wird. Die Verwendung von Lösungsmitteln wie n-Oktan ist aus experimentellen Gründen bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur nicht zweckmäßig. Deshalb wird für die folgenden Untersuchungen PMMA als Matrix eingesetzt. Der Glasübergang von PMMA liegt bei $T = 378$ K. [288]

Abb. 6.16 zeigt Emissionsspektren von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in PMMA bei unterschiedlichen Temperaturen im Bereich von $1.3 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$. Im Vergleich zu n-Oktan zeigen die Emissionsspektren in PMMA eine Blauverschiebung. Das Emissionsmaximum ist beispielsweise bei Raumtemperatur um etwa 17 nm blauverschoben und liegt bei $\lambda = 608$ nm. Die Bande, die in n-Oktan bei $\lambda = 578$ nm der Emission aus dem S_1 -Zustand zugeordnet wurde, erscheint in PMMA als Schulter auf der hochenergetischen Seite des Spektrums bei $\lambda \approx 560$ nm. Der energetische Abstand dieser Schulter zum Emissionsmaximum beträgt etwa $\Delta\bar{\nu} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta\bar{\nu} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ in n-Oktan) und deckt sich sehr gut mit dem Wert aus den hochaufgelösten Spektren von etwa $\Delta\bar{\nu}_{\text{S}_1, \text{T}_1} \approx 1300 \text{ cm}^{-1}$ (siehe Kap. 6.1.6). Bei Temperaturen unterhalb von etwa $T < 200 \text{ K}$ lässt sich die Bande bei $\lambda \approx 560$ nm nicht beobachten. Die thermi-

sche Rückbesetzung bei diesen Temperaturen ist zu gering um eine Emission aus dem Singulett-Zustand \mathbf{S}_1 zu erhalten. Eine spontane Emission aus \mathbf{S}_1 ist nicht detektierbar, da dieser Zustand durch effektives Intersystem-Crossing depopuliert wird (siehe Kap. 6.1.6).

Unterhalb von $T \approx 6$ K nimmt die Intensität der Emissionsspektren kontinuierlich ab. Außerdem findet eine Rotverschiebung der Emission statt und die Schulter bei etwa $\lambda \approx 660$ nm gewinnt relativ zum Emissionsmaximum an Intensität. Das Emissionsmaximum erscheint bei $T = 1.3$ K im Vergleich zum Spektrum bei $T = 6$ K um etwa $\Delta\lambda \approx 7$ nm zu längeren Wellenlängen verschoben. Die Intensitätsabnahme der Gesamtemission bei Temperaturerniedrigung von $T = 6$ K auf $T = 1.3$ K wird mit einer geringeren Erlaubtheit des Übergangs $\mathbf{I} \rightarrow \mathbf{0}$ im Vergleich zu den Übergängen aus den Unterzuständen \mathbf{II} und \mathbf{III} begründet (siehe unten). Damit verbunden kann die Intensitätszunahme der Schwingungsseitenbanden im Vergleich zum Emissionsmaximum mit dem Auftreten von niederenergetischen Herzberg-Teller-Moden erklärt werden, die oftmals im Zusammenhang mit nahezu verbotenen rein elektronischen 0-0-Übergängen beobachtet werden. (siehe Kap. 6.1.5, [76, 89, 143, 204, 209, 210])

Die Emissionsspektren im Temperaturbereich von $6 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ erscheinen nahezu identisch. Oberhalb von etwa $T = 150$ K setzt eine Abnahme der Intensität der Emissionsbanden (Maximum bei etwa $\lambda = 605$ nm, Schulter bei $\lambda = 655$ nm) ein, die dem Übergang aus dem Triplett-Zustand \mathbf{T}_1 in den elektronischen Grundzustand zugeordnet werden. Die Intensitätsabnahme setzt sich stetig bis zur experimentell maximal zugänglichen Temperatur von $T = 380$ K fort.²⁵ Unabhängig davon wächst ab einer Temperatur von etwa $T \approx 200$ K eine Bande bei $\lambda \approx 560$ nm heraus. Diese Bande wird, wie bereits oben erläutert, dem Übergang $\mathbf{S}_1 \rightarrow \mathbf{0}$ zugeordnet. Die Bande der Singulett-Emission gewinnt mit zunehmender Temperatur an Intensität. Die Singulett-Emission wird somit eindeutig als thermisch aktiviert klassifiziert.

Abb. 6.17 zeigt den Verlauf der integrierten relativen Emissionsintensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Verlauf wurde mit Hilfe der absolut bestimmten Quantenausbeutewerte bei Raumtemperatur ($\Phi_{PL}(300 \text{ K}) = (69 \pm 3) \%$) und 77 K ($\Phi_{PL}(77 \text{ K}) = (75 \pm 3) \%$) kalibriert. Der temperaturabhängige Verlauf der Quantenausbeute zeigt ein ausgeprägtes Plateau im Temperaturbereich von $6 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ mit einem Wert von etwa $\Phi_{PL} = 76 \%$. Bei einer Temperaturerniedrigung von $T = 6$ K auf $T = 1.4$ K fällt Φ_{PL} von $\Phi_{PL}(6 \text{ K}) = 76 \%$ auf $\Phi_{PL}(1.4 \text{ K}) = 52 \%$. Der Grund

²⁵Auf die Intensitätsabnahme wird im Zuge der Diskussion des Temperaturverlaufs der nicht-radiativen Rate (siehe Abb. 6.18) näher eingegangen.

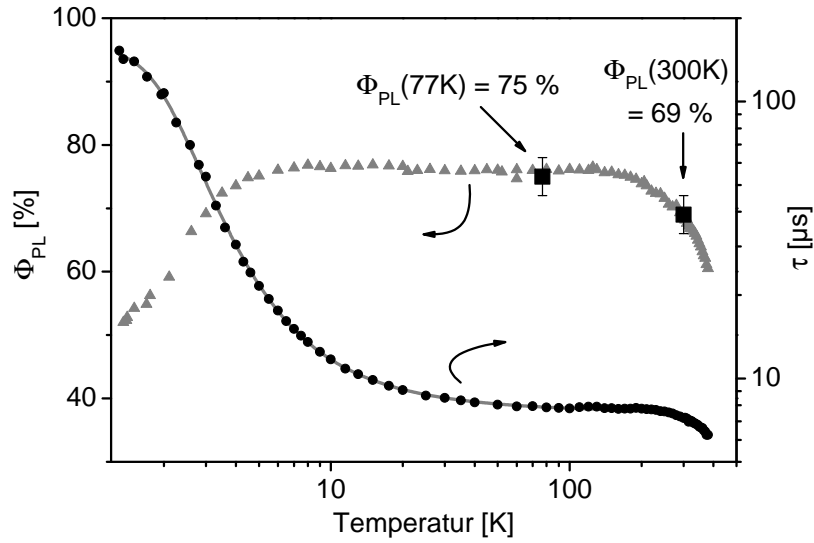


Abbildung 6.17: Temperaturabhängigkeiten der Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%; $\Phi_{PL}(T)$: $\lambda_{exc} = 372$ nm; $\tau(T)$: $\lambda_{exc} = 355$ nm, $\lambda_{det} = 470$ nm). Die Messungen wurden in N_2 - bzw. He-Atmosphäre durchgeführt. Die Abklingkurven zeigen ein monoexponentielles Verhalten im gesamten untersuchten Temperaturbereich. Die experimentell ermittelten relativen integralen Emissionsintensitäten wurden mit Hilfe der absolut gemessenen Photolumineszenz-Quantenausbeuten von $\Phi_{PL}(300 \text{ K}) = (69 \pm 3) \%$ und $\Phi_{PL}(77 \text{ K}) = (75 \pm 3) \%$ kalibriert.

hierfür liegt in der individuellen Quantenausbeute der Triplett-Untersätze, die für den Unterzustand **I** im Vergleich zu **II** und **III** niedriger ausfällt. Bei Temperaturen über $T \approx 150$ K sinkt die Quantenausbeute mit zunehmender Temperatur von $\Phi_{PL}(150 \text{ K}) = 76 \%$ auf $\Phi_{PL}(380 \text{ K}) = 63 \%$. Es zeigt sich somit, dass die Abnahme der Triplett-Emissionsintensität durch die thermisch aktivierte Singulett-Emission nicht kompensiert wird.

Neben dem Temperaturgang der Photolumineszenz-Quantenausbeute wurde außerdem das Abklingverhalten der Emission im identischen Temperaturbereich bestimmt. Das Abklingverhalten ist im gesamten Temperaturbereich monoexponentiell. Der Verlauf der Emissionslebensdauer von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in PMMA in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 6.17 dargestellt. Die Abklingdauer fällt von $\tau(1.3 \text{ K}) = 153 \mu\text{s}$ bis etwa 10 K stark ab und nähert sich dann mit steigender Temperatur einem Plateau, das im Temperaturbereich von $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ mit einer Zeitkonstante von etwa $7.8 \mu\text{s}$ auftritt. Ab einer Temperatur von etwa 200 K setzt eine weitere Abnahme der Emissionslebensdauer ein, die sich bis 380 K ($\tau(380 \text{ K}) = 6.3 \mu\text{s}$) fortsetzt.

Der Temperaturverlauf der Emissionslebensdauer von Pt(ppy₂-tBu₂a) in PMMA bei Temperaturen unterhalb von etwa $T \approx 150$ K kann durch die Eigenschaften des emitierenden Triplett-Zustands, bzw. der Triplett-Unterzustände, beschrieben werden. Die Anpassung von Gl. 4.1 an die experimentellen Daten der Emissionslebensdauer im Temperaturbereich von 1.3 K bis etwa 150 K ergibt die Nullfeldaufspaltungsparameter und die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus. Die entsprechenden Werte betragen:

$$\begin{aligned}\Delta E_{II,I} &= 6 \text{ cm}^{-1} \\ \Delta E_{III,I} &= 10 \text{ cm}^{-1} \\ \tau_I &= 155 \text{ } \mu\text{s} \\ \tau_{II} &= 4.3 \text{ } \mu\text{s} \\ \tau_{III} &= 6.3 \text{ } \mu\text{s}\end{aligned}$$

Die Gesamt-nullfeldaufspaltung fällt mit $\Delta E_{III,I} = 10 \text{ cm}^{-1}$ niedriger aus als in n-Oktan ($\Delta E_{III,I} = 17 \text{ cm}^{-1}$). Die Lebensdauern der Triplett-Unterzustände verhalten sich qualitativ ähnlich wie in n-Oktan. Triplett-Unterzustand **I** besitzt mit $\tau_I = 155 \text{ } \mu\text{s}$ fast ausschließlich Triplett-Charakter. Die kürzeste Lebensdauer zeigt Unterzustand **II**.

Die bisherige Auswertung beschränkte sich auf die Bestimmung der energetischen Aufspaltungen und der Lebensdauern der Triplett-Unterzustände. Aus den Temperaturabhängigkeiten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer lassen sich im gesamten Temperaturbereich von $1.3 \text{ K} \leq T \leq 380 \text{ K}$ Informationen über die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände und über weitere thermisch aktivierte Prozesse gewinnen. Die Temperaturgänge der radiativen und nicht-radiativen Raten können aus den Daten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer nach Gl. 2.2 abgeleitet werden und sind in Abb. 6.18 dargestellt.

Die radiative Rate zeigt einen monotonen Anstieg von $k^r(1.3 \text{ K}) \approx 3.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf $k^r(60 \text{ K}) = 9.7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 60 K verhält sich die radiative Rate im Rahmen der Messgenauigkeit nahezu konstant. Der Temperaturgang der radiativen Rate lässt sich mit Hilfe der drei Triplett-Unterzustände gemäß Gl. 5.2 beschreiben. Da die energetischen Aufspaltungen $\Delta E_{II,I}$, $\Delta E_{III,I}$ bekannt sind (siehe oben) und die radiative Rate k_I^r von Triplett-Unterzustand **I** in etwa mit der Rate bei tiefster Temperatur ($k^r(1.3 \text{ K}) \approx 3.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) gleichgesetzt werden kann, reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 5.2 auf zwei. Die Ergebnisse der Fit-Prozedur sind in Tab. 6.5 zu finden. Die thermische Besetzung des Singulett-Zustands **S**₁ zeigt keine signifikante Auswirkung auf den Temperaturverlauf der radiativen Rate. Mit Hilfe der energetischen Aufspaltung zwischen **T**₁ und **S**₁, die aus den Emissionsspektren in Abb.

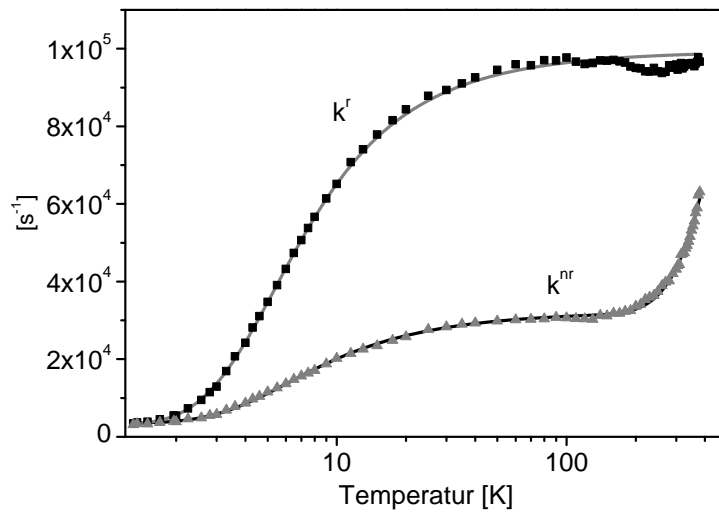


Abbildung 6.18: Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten von $Pt(ppy_2-tBu_2a)$ in PMMA ($c \ll 1$ Gew.%). Die Raten ergeben sich aus den experimentell ermittelten Temperaturabhängigkeiten der Photolumineszenz-Quantenausbeute und der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 6.17) gemäß Gl. 2.2. Durch eine Anpassung von Gl. 5.2 an den Temperaturgang der radiativen Rate bzw. von Gl. 5.1 an den Temperaturgang der nicht-radiativen Rate wurden die individuellen radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Unterszustände sowie die Aktivierungsenergie und Desaktivierungsrate eines zusätzlichen thermisch aktivierten Löschprozesses bestimmt.

6.16 zu $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ abgeschätzt wurde, lässt sich eine obere Schranke für den Bereich der radiativen Rate des Übergangs $S_1 \rightarrow 0$ angeben. Dazu werden die energetischen Aufspaltungen und die radiativen Raten der Triplett-Unterszustände aus Tab. 6.5 sowie die energetische Aufspaltung $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ in Gl. 5.1 eingesetzt und festgehalten²⁶. Die radiative Rate von S_1 wird solange gesteigert, bis sich der Rechenwert und die Fit-Funktion an den Temperaturverlauf der radiativen Rate bei einer Temperatur von $T = 380 \text{ K}$ signifikant unterscheiden. Als signifikant wird eine Änderung um mehr als 3%²⁷ angesehen. Durch dieses Vorgehen lässt sich der Maximalwert für die radiative Rate des Übergangs $S_1 \rightarrow 0$ von $k_{S_1}^r < 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Die entsprechende minimale radiative Lebensdauer beträgt $\tau_{S_1}^r > 500 \text{ ns}$. Der Wert für die obere

²⁶Gl. 5.1 gilt in gleicher Weise für die Beschreibung der radiativen als auch der nicht-radiativen Raten eines 4-Niveau-Systems. Der Index Q in Gl. 5.1 wird hier durch den Index S_1 ersetzt.

²⁷Dieser Wert liegt im Bereich der experimentellen Unsicherheit bei der Bestimmung der radiativen Rate.

Grenze der radiativen Rate des Zustands \mathbf{S}_1 stimmt in der Größenordnung mit dem Wert der aus dem Absorptionsspektrum von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan bestimmten radiativen Ratenkonstante von $k_{\mathbf{S}_1}^r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ überein.

Die nicht-radiative Rate nimmt mit steigender Temperatur monoton von $k^{nr}(1.3 \text{ K}) = 3.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf $k^{nr}(60 \text{ K}) = 3.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ zu und bleibt bis etwa 130 K nahezu konstant. Wird die Temperatur weiter erhöht steigt die nicht-radiative Rate an und nimmt ab etwa 200 K bis 380 K stark zu. Der Temperaturverlauf der nicht-radiativen Rate kann durch die drei Triplett-Untersubstanz und einen (virtuellen) Zustand \mathbf{Q} gemäß Gl. 5.1 beschrieben werden. Mit den bekannten Nullfeldaufspaltungsparametern $\Delta E_{II,I} = 6 \text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 10 \text{ cm}^{-1}$ und der nicht-radiativen Rate des Untersubstanz \mathbf{I} , die direkt aus Abb. 6.18 bei $T = 1.3 \text{ K}$ abgelesen werden kann ($k^{nr}(1.3 \text{ K}) = 3.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$), reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 5.1 auf vier. Die Anpassung von Gl. 5.1 an die Daten der nicht-radiativen Rate in Abb. 6.18 ergibt neben den nicht-radiativen Raten der Triplett-Unterniveaus (siehe Tab. 6.5) die Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I} = 9 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$ und Desaktivierungsrate $k_Q = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ eines thermisch aktivierten Löschprozesses.

In Tab. 6.5 sind die Ergebnisse der Fit-Prozeduren zur Bestimmung der energetischen Aufspaltungen, der radiativen und nicht-radiativen Raten und der Lebensdauern der beteiligten Zustände sowie die direkt ermittelten Werte für Triplett-Untersubstanz \mathbf{I} zusammengefasst und die wesentlichen photophysikalischen Daten in Abb. 6.19 ver-

Zustand i	I	II	III	Q	\mathbf{S}_1
$k_i^r [\text{s}^{-1}]$	3.3×10^3	1.9×10^5	1.1×10^5	-	$< 2 \times 10^6$
$k_i^{nr} [\text{s}^{-1}]$	3.2×10^3	4.2×10^4	5.1×10^4	3.0×10^6	
$k_i [\text{s}^{-1}]$	6.5×10^3	2.3×10^5	1.6×10^5	3.0×10^6	$< 2 \times 10^6$
$\tau_i [\mu\text{s}]$	155	4.3	6.3	0.33	> 0.5
$\Phi_i [\%]$	51	83	69	-	
$\Delta E_{i,I} [\text{cm}^{-1}]$	-	6	10	9×10^2	≈ 1400

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Ergebnisse von Pt(ppy₂-tBu₂a) in PMMA ($c \ll 1 \text{ Gew.}\%$). Die energetischen Aufspaltungen und die Emissionslebensdauern der Triplett-Untersubstanz resultieren aus einem Fit von Gl. 4.1 an den Temperaturgang der Emissionslebensdauer im Bereich von $1.3 \text{ K} \leq T \leq 150 \text{ K}$ (siehe Abb. 6.17). Die radiativen und nicht-radiativen Raten sowie die Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I}$ wurden durch eine Anpassung der Gln. 5.2 bzw. 5.1 an die Daten aus Abb. 6.18 gewonnen.

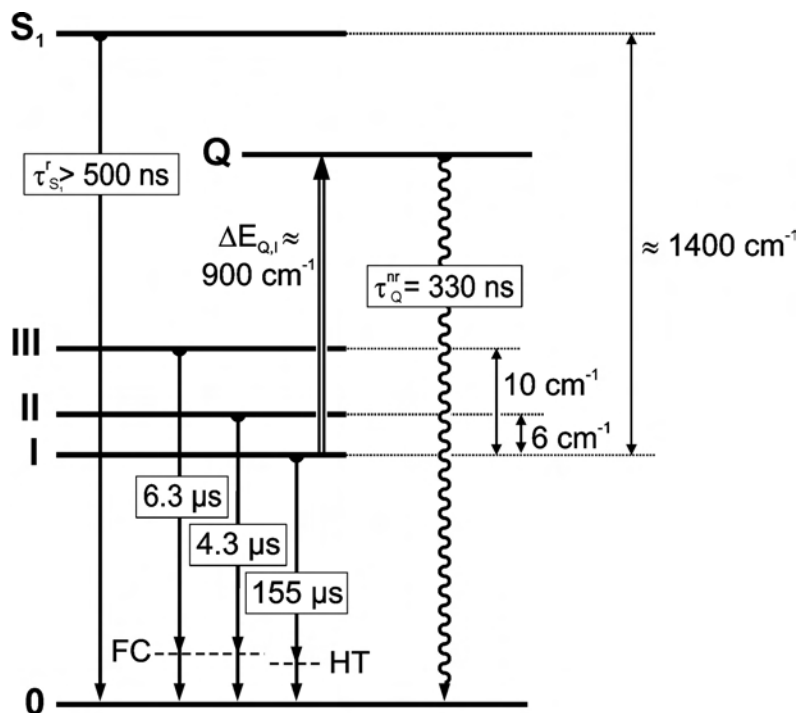


Abbildung 6.19: Energieniveauschema und Lebensdauern von $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ in PMMA ($c \ll 1 \text{ Gew.}\%$). Die individuellen Abklingzeiten resultieren aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeiten der Emissionslebensdauer sowie der radiativen und nicht-radiativen Raten (siehe Abb. 6.17, Abb. 6.18 und Tab. 6.5). Ebenfalls abgebildet sind Energieniveaus für typische Franck-Condon- (FC) und Herzberg-Teller-Schwingungsmoden (HT).

anschaulicht. Die radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplett-Untersätze unterscheiden sich deutlich. Der Übergang aus Unterzustand **I** in den elektronischen Grundzustand weist eine radiative Rate von lediglich $k_I^r = 3.3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ auf. Unterzustand **I** besitzt somit fast ausschließlich Triplett-Charakter. Eine signifikante Singulett-Beimischung durch Spin-Bahn-Kopplung erfahren die Triplett-Unterniveaus **III** und vor allem **II**. Qualitativ anders verhalten sich die nicht-radiativen Raten. Hier zeigt Triplett-Unterzustand **III** den größten Wert.

Das Auftreten des thermisch aktivierten Quenchprozesses über den (virtuellen) Zustand **Q** in Verbindung mit der thermischen Rückbesetzung des Singulett-Zustands S_1 lässt, bedingt durch die große Unsicherheit bei der Abschätzung des energetischen Abstands zwischen T_1 und S_1 aus den Emissionsspektren aus Abb. 6.16 und der Unsicherheit, die sich für die Aktivierungsenergie $\Delta E_{Q,I}$ aus der Fit-Prozedur ergibt, Spielraum für unterschiedliche Interpretationen. Aufgrund der noch relativ kleinen Desaktivierungsrate von $k_Q^{nr} = 3.0 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ wird eine thermische Besetzung eines dd^* -Zustands

ausgeschlossen, da die Desaktivierung aus solchen Zuständen in der Regel um 6 bis 8 Größenordnungen schneller verläuft (vgl. [42, 150, 156, 158, 165–168]). Durch die Unsicherheit in der Bestimmung der Aktivierungsenergien wäre denkbar, dass der thermisch aktivierte strahlungslose Desaktivierungsprozess dem Singulett-Zustand S_1 zugeordnet werden kann. Diese Annahme ist aber weitgehend spekulativ. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in diese Richtung keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.

6.2 Photophysikalische Charakterisierung von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren)

6.2.1 Festkörperstruktur

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Gasphasen-Diffusion von Diethylether in eine Lösung von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in CH₂Cl₂ gewonnen werden. Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Abb. 6.21 zeigt eine Formeleinheit von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren). Das Platin-Zentralion weist eine quasi-quadratisch-planare Koordination auf. Der Winkel zwischen den Flächennormalen der beiden ppy-Ligandenebenen, die durch die an das Zentralion bindenden bzw. koordinierenden Atome der ppy-Einheiten und dem Metallzentrum aufgespannt werden, beträgt 9.17°. Der Torsionswinkel zwischen den aromatischen Ringen der beiden ppy-Einheiten beträgt jeweils etwa 4°. Die Abweichung von der Planarität fällt somit bei Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) wesentlich stärker aus als bei Pt(ppy₂-tBu₂a). Die ppy-Gruppen und das Zentralmetall bilden insgesamt eine bogenähnliche Form aus (siehe Abb. 6.20). Annähernd senkrecht zu diesem Bogen steht die Fluoren-Gruppe, deren Atome nahezu perfekt in einer Ebene liegen. In Verbindung mit den *tert*-Butyl-Gruppen an den ppy-Einheiten verhindert die Fluoren-Gruppe eine räumliche Annäherung zwischen den Molekülen. Der kürzeste Pt-Pt-Abstand zwischen nächsten Nachbarn liegt bei 5.73 Å, der Abstand zwischen den aromatischen Systemen liegt bei mehr als 5 Å. Metall-Metall-Wechselwirkungen sowie Wechselwirkungen zwischen π -Elektronensystemen haben hier keine wesentliche Bedeutung.

Die Winkel zwischen den koordinierenden Atomen der ppy-Einheiten belaufen sich auf N1-Pt1-C3 = 81.76° und N2-Pt1-C20 = 81.51° und sind damit jeweils um gut 2° größer als die analogen Winkel aus der bekannten Struktur von Pt(ppy)₂ (vgl. [349]). Der Winkel N1-Pt1-N2 = 93.14° fällt hingegen um 8.8° kleiner aus als der vergleichbare Winkel bei Pt(ppy)₂. Die Bindungslängen zwischen dem Zentralmetall und den dar-

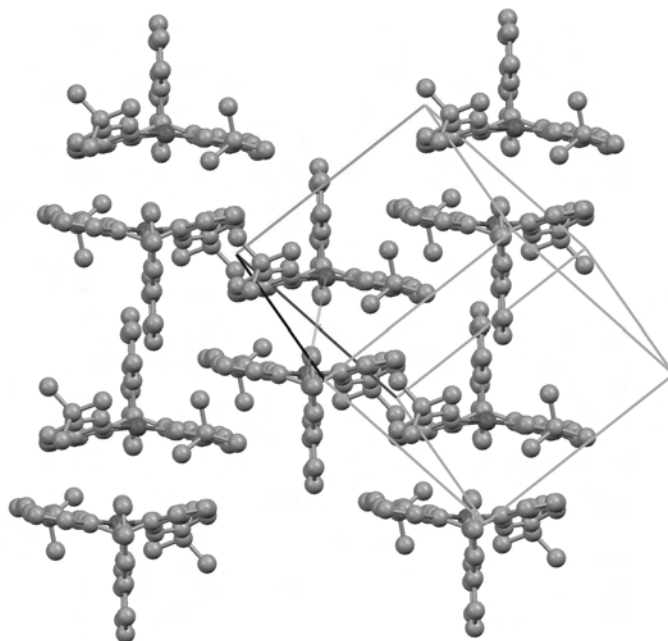


Abbildung 6.20: Elementarzelle und Packung der $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ -Komplexe im Kristall. Die ppy-Einheiten bilden in Verbindung mit dem Zentralmetall eine bogen-ähnliche Form. Senkrecht dazu steht die Fluoren-Gruppe.

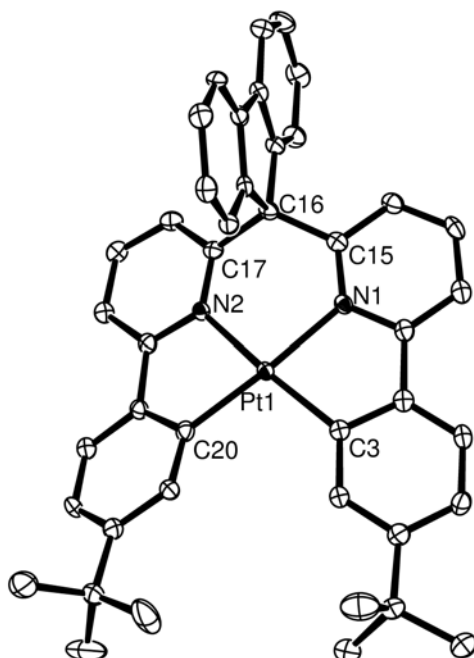


Abbildung 6.21: ORTEP-Plot von $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome von 50 %. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Summenformel	C ₄₃ H ₃₈ N ₂ Pt
Molekülmasse [g/mol]	777.83
Kristallgröße [mm]	0.1143 x 0.0437 x 0.0257
Kristallform, -farbe	plättchenförmig, gelb
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	9.5485(3)
b [Å]	10.5332(4)
c [Å]	16.4919(5)
α [°]	85.345(3)
β [°]	78.006(3)
γ [°]	81.558(3)
Zellvolumen [Å ³]	1602.70(10)
Dichte [g/cm ³]	1.612
Z	2
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8.440
F(000)	776
Temperatur [K]	123
Wellenlänge [Å]	1.54184
Θ -Bereich [°]	4.25 - 73.78
Gemessene Reflexe	18294
Unabhängige Reflexe	6224
R_{int}	0.0297
Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$]	5988
Absorptionskorrektur	analytisch
T_{max} / T_{min}	0.820 / 0.578
Verfeinerte Parameter / restraints	421 / 0
Qualität des Fits von F^2	1.029
finale R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0177$, $wR_2 = 0.0435$
R Indizes (alle Daten)	$R_1 = 0.0188$, $wR_2 = 0.0441$
$\sigma_{fin}(\text{max/min})$ [eÅ ⁻³]	0.695 / -0.719

Tabelle 6.6: Zusammenfassung der Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren).

an koordinierenden N-Atomen können mit $Pt1-N1 = 2.082 \text{ \AA}$ und $Pt1-N2 = 2.069 \text{ \AA}$ angegeben werden. Diese Bindungen fallen bei $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ kürzer aus als bei $Pt(ppy)_2$ (2.125 \AA , 2.128 \AA). Diese Veränderungen bezüglich der Winkel und Bindungslängen werden der Verbrückung der Pyridin-Ringe über das Kohlenstoffatom C16 zugeschrieben. In Tab. 6.6 sind die wesentlichen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse von $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ zusammengefasst.

6.2.2 Spektroskopische Einführung

Abb. 6.22 zeigt das Absorptionsspektrum und Emissionsspektren von $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ in n-Oktan bei Umgebungstemperatur und 77 K. Die auftretenden Absorptionsbanden werden unterschiedlichen Übergangstypen zugeordnet. Die ϵ -Werte sind aufgrund der geringen Löslichkeit in n-Oktan und dem daraus resultierenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnis bei der Absorptionsmessung mit einem relativ großen Fehler behaftet. Die Banden bei $\lambda = 270 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.9 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und bei $\lambda = 305 \text{ nm}$ ($\epsilon = 1.2 \times 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) werden im Wesentlichen spinerlaubten ligandenzentrierten $\pi - \pi^*$ -Übergängen des vierzähligen Liganden zugeschrieben. Im Bereich von 300 nm und 440 nm liegen weitere Banden ($\epsilon(355 \text{ nm}) = 5 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon(421 \text{ nm}) = 3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), die spinerlaubten $d - \pi^*$ -Übergängen zugeordnet werden, also Übergängen zwischen dem elektronischen Grundzustand S_0 und 1MLCT -

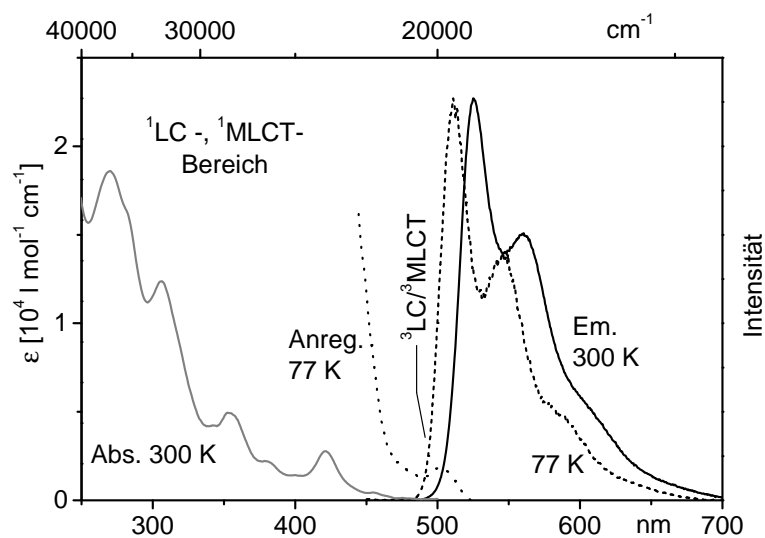


Abbildung 6.22: Absorptions- und Anregungsspektrum sowie Emissionsspektren von $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ in n-Oktan ($c \approx 1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$). Die Emissionsspektren wurden unter Anregung bei $\lambda_{exc} = 420 \text{ nm}$ aufgezeichnet. Das Anregungsspektrum wurde bei $\lambda_{det} = 546 \text{ nm}$ detektiert.

	MeTHF	PMMA
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	521	517
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	90	91
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	6.6	5.9
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	1.4×10^5	1.5×10^5
$k^{nr}(300\text{ K})$ [s^{-1}]	1.5×10^4	1.5×10^4
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	507	513
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	93	92
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	5.7	5.7
$k^r(77\text{ K})$ [s^{-1}]	1.6×10^5	1.75×10^5
$k^{nr}(77\text{ K})$ [s^{-1}]	1.2×10^4	1.4×10^4

Tabelle 6.7: Photophysikalische Daten von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in MeTHF bzw. PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K.

Zuständen. Im Überlappungsbereich zwischen Absorptions- und Emissionsspektren lässt sich keine Bande beobachten. Dies mag daran liegen, dass die Bande des emittierenden Triplets meist sehr kleine Extinktionskoeffizienten aufweist. Da die Löslichkeit und damit die Konzentration von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in n-Oktan sehr niedrig ist, kann die entsprechende Bande nicht detektiert werden. Im Anregungsspektrum bei 77 K lässt sich allerdings eine Bande bei $\lambda = 502\text{ nm}$ ausmachen. Diese Bande wird dem Übergang aus dem elektronischen Grundzustand in den energetisch tiefstliegenden Triplett \mathbf{T}_1 zugeordnet. Das Emissionsspektrum zeigt bei Umgebungstemperatur ein Maximum bei $\lambda = 526\text{ nm}$ und ein Nebenmaximum bei $\lambda = 560\text{ nm}$. Beim Abkühlen der Probe auf 77 K tritt eine Verschmälerung der Emissionsbanden ein, und das Emissionsspektrum erscheint blauverschoben mit dem Emissionsmaximum bei $\lambda = 512\text{ nm}$ und dem Nebenmaximum bei $\lambda = 546\text{ nm}$.

Die Photolumineszenz-Quantenausbeute von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in entgaster MeTHF-Lösung²⁸ beträgt bei Umgebungstemperatur $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = (90 \pm 3)\%$ bei einer Emissionslebensdauer von $\tau(300\text{ K}) = 6.6\text{ }\mu\text{s}$. Bei 77 K wurde eine Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(77\text{ K}) = (93 \pm 3)\%$ bei einer Lebensdauer von $\tau(77\text{ K}) = 5.7\text{ }\mu\text{s}$ gemessen. Die Raumtemperatur- und 77 K-Daten wurden für Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) außerdem

²⁸Für die Bestimmung der Quantenausbeute wurde MeTHF als Lösungsmittel gewählt, da MeTHF bei 77 K im Gegensatz zu n-Oktan ein Glas bildet und sich deshalb besser als Matrix für die Messungen bei 77 K eignet.

in PMMA bestimmt. Photophysikalische Daten von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in MeTHF und PMMA bei Umgebungstemperatur und 77 K sind in Tab. 6.7 zusammengefasst. Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) zeigt in beiden Matrizen bei Raumtemperatur und 77 K eine gleichbleibend hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute von über 90 %. Auffallend ist, dass die Emissionslebensdauer bei Raumtemperatur einen größeren Wert annimmt als bei 77 K. Dieses Verhalten kann durch die höheren Besetzungszahlen des im Vergleich zu Unterzustand **II** längerlebigeren Triplett-Unterzustands **III** bei Raumtemperatur erklärt werden. Weitere Ausführungen hierzu finden sich in Kap. 6.2.4.

6.2.3 Elektronische Struktur

Um einen näheren Einblick in die elektronische Struktur zu erhalten, wurde Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in n-Oktan auch bei tiefsten Temperaturen untersucht. Bei $T = 1.2$ K lassen sich unter UV-Anregung auf der hochenergetischen Seite des Emissionsspektrums mehrere intensive Linien, die elektronische Ursprünge verschiedener Einbaulagen repräsentieren, mit Linienbreiten von etwa 4 cm^{-1} beobachten (nicht abgebildet). Betrachtet man die Emission unter selektiver Anregung ($\bar{\nu}_{exc} = 20361\text{ cm}^{-1}$), so lässt sich nurmehr eine intensive Linie der Haupteinbaulage bei $\bar{\nu}_{exc} = 19560\text{ cm}^{-1}$ erkennen (Abb. 6.23, unten). Diese Linie wird dem elektronischen 0-0-Übergang zwischen Triplett-Unterzustand **I** und dem elektronischen Grundzustand zugeordnet. Bei tiefsten Temperaturen erfolgt die Emission ausschließlich aus dem Unterniveau **I**. Die gemessene Emissionsabklingdauer bei $T = 1.2$ K entspricht deshalb direkt der Lebensdauer von Triplett-Unterzustand **I** und beträgt $\tau_I = 80\text{ }\mu\text{s}$. Dieser Übergang ist dementsprechend nur schwach erlaubt. Dies erklärt auch, warum der entsprechende Übergang in Anregung nur mit relativ geringer Intensität detektiert werden kann (siehe Abb. 6.23, oben). Mit zunehmender Temperatur, z.B. bei 3 K, tritt im Emissionsspektrum eine weitere Linie bei 19569.5 cm^{-1} auf. Diese Linie liegt energetisch 9.5 cm^{-1} höher als die Linie des Übergangs **I**→**0** (0-0) und wird dem elektronischen 0-0-Übergang zwischen Triplett-Unterzustand **II** und dem elektronischen Grundzustand zugeordnet. Dieser Übergang ist wesentlich stärker erlaubt als der entsprechende Übergang zwischen Unterniveau **I** und dem elektronischen Grundzustand. Deshalb erscheint die Linie **II**→**0** (0-0) bereits bei relativ niedrigen Temperaturen, z.B. bei 3 K, obwohl eine thermische Besetzung des Unterzustands **II** mit einer Aktivierungsenergie von 9.5 cm^{-1} benötigt wird. Darüber hinaus ist die zugehörige Absorption genügend intensiv, um den Übergang **0**→**II** (0-0) gut in Anregung beobachten zu können (siehe Abb. 6.23, oben). Erwartungsgemäß liegt diese Linie exakt bei der gleichen Energie wie die zugehörige Emissionslinie. Die Linie

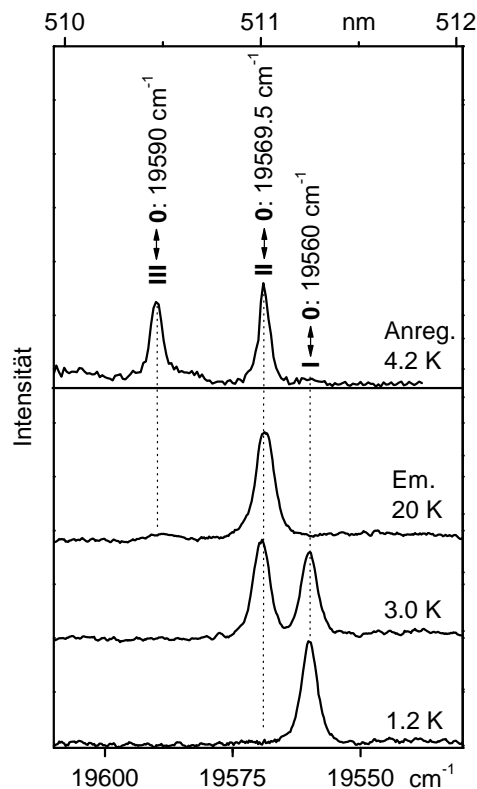


Abbildung 6.23: Emissions- und Anregungsspektren von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in n-Oktan ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) im Bereich der rein elektronischen Übergänge der Haupteinbaulage. Die Emissionsspektren wurden bei verschiedenen Temperaturen unter selektiver Anregung in einen Schwingungssatelliten bei $\bar{\nu}_{exc} = 20361 \text{ cm}^{-1} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{II}$ (0-0) + 791 cm^{-1} aufgezeichnet. Die Detektion des Anregungsspektrums erfolgte auf einem Schwingungssatelliten bei $\bar{\nu}_{det} = 18543 \text{ cm}^{-1} = \mathbf{II} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) – 1026 cm^{-1} .

$\mathbf{II} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) dominiert bei 20 K das Emissionsspektrum. Bei dieser Temperatur ist bei $\bar{\nu}_{exc} = 19590 \text{ cm}^{-1}$ eine dritte Linie schwach zu beobachten. Diese Linie tritt ebenfalls resonant in Anregung auf und wird dem Übergang $\mathbf{III} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) zugeordnet. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Linien im Anregungsspektrum lässt sich schließen, dass der Übergang zwischen dem Triplett-Unterzustand \mathbf{II} und dem elektronischen Grundzustand eine größere Erlaubtheit besitzt als der Übergang $\mathbf{III} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0). Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer Verbreiterung und Intensitätsabnahme der Linien. Ab etwa 40 K sind die hochaufgelösten Strukturen verschwunden. Die energetische Aufspaltung zwischen den Unterzuständen \mathbf{I} und \mathbf{III} von 30 cm^{-1} stellt die gesamte Nullfeldaufspaltung des emittierenden Triplett-Terms \mathbf{T}_1 dar. Anhand der Nullfeldaufspaltung kann der emittierende Triplett-Term als ligandenzentriert mit sehr ausgeprägten MLCT-Beimischungen klassifiziert werden. [33, 76, 89, 128, 143, 144]

6.2.4 Abklingverhalten: Triplett-Emission

Das Abklingverhalten der Emission von Pt(ppy₂-tBu₂a) in n-Oktan wurde im Temperaturbereich von $1.2\text{ K} \leq T \leq 40\text{ K}$ gemessen (siehe Abb. 6.24). Die Anregung erfolgte selektiv in den Übergang **0**→**III** (0-0) bei $\bar{\nu}_{exc} = 19590\text{ cm}^{-1}$. Die Abklingkurven zeigen ein monoexponentielles Verhalten im gesamten Temperaturbereich. Die experimentellen Daten der thermalisierten Emissionslebensdauern können mit Hilfe von Gl. 4.1 beschrieben werden. Aus den hochaufgelösten Spektren sind die energetischen Aufspaltungen der Triplett-Unterszustände $\Delta E_{II,I} = 9.5\text{ cm}^{-1}$ und $\Delta E_{III,I} = 30\text{ cm}^{-1}$ bekannt. Die Lebensdauer von Triplett-Unterszustand **I** konnte bei tiefster Temperatur direkt zu $\tau_I = 80\text{ }\mu\text{s}$ bestimmt werden. Dadurch reduzieren sich die freien Parameter in Gl. 4.1 auf zwei. Eine Anpassung dieser Gleichung an den Temperaturgang der thermalisierten Emissionslebensdauer (siehe Abb. 6.24) liefert die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterszustände mit $\tau_{II} = 2.0\text{ }\mu\text{s}$ und $\tau_{III} = 3.9\text{ }\mu\text{s}$. Mit $\tau_I = 80\text{ }\mu\text{s}$ ist der Übergang aus dem Triplett-Unterszustand **I** in den elektronischen Grundzustand im Vergleich zu den Übergängen **II**→**0** und **III**→**0** stark verboten. Zudem besitzt der Unterszustand **II** eine kürzere Lebensdauer als Unterszustand **III**. Diese Eigenschaften haben sich bereits aus der Diskussion des Anregungsspektrums aus Abb. 6.23 gezeigt. In Abb. 6.25 sind die wesentlichen photophysikalischen Daten der Haupteinbaulage von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in n-Oktan anschaulich zusammengefasst.

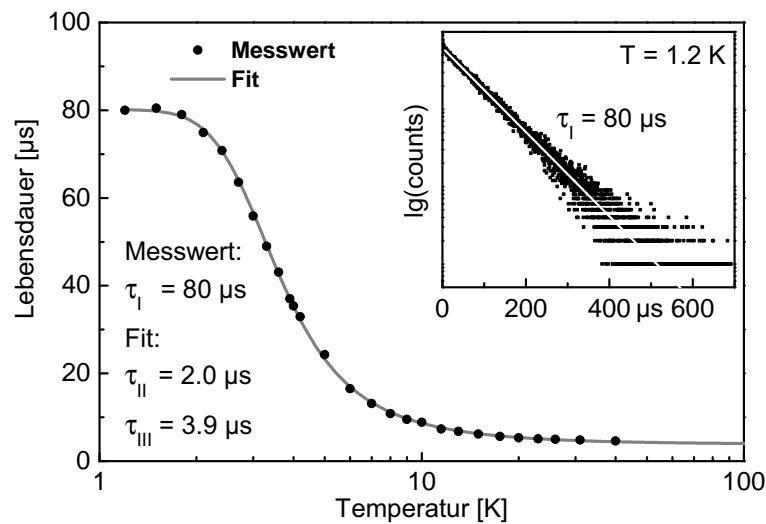


Abbildung 6.24: Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in n-Oktan ($c \approx 1 \times 10^{-5}\text{ mol/l}$) unter selektiver Anregung ($\bar{\nu}_{exc} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{III}$ (0-0) = 19590 cm^{-1}). Die Detektion erfolgte bei Temperaturen von $T < 2.5\text{ K}$ bei $\bar{\nu}_{exc} = \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) = 19560 cm^{-1} bzw. $\bar{\nu}_{exc} = \mathbf{II} \rightarrow \mathbf{0}$ (0-0) = 19569.5 cm^{-1} für $T \geq 2.5\text{ K}$.

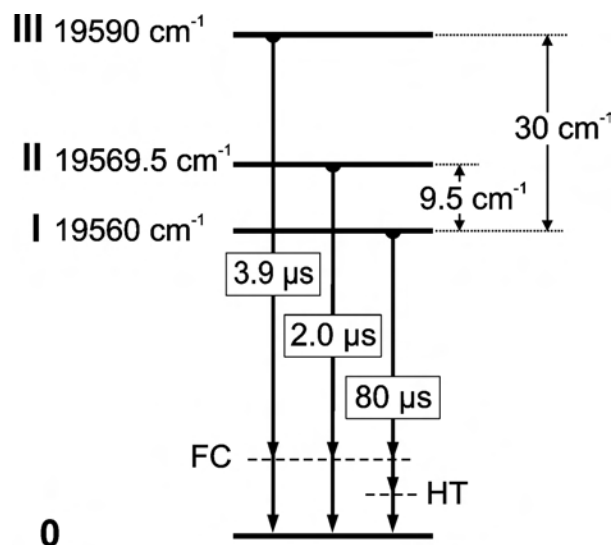


Abbildung 6.25: Energieniveauschema und Lebensdauern der Haupteinbaulage von Pt(tBu₂-ppy₂-fluorene) in n-Oktan ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l). Die individuellen Abklingzeiten resultieren aus der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Emissionslebensdauer (siehe Abb. 6.24). Ebenfalls abgebildet sind Energieniveaus für typische Franck-Condon- (FC) und Herzberg-Teller-Schwingungsmoden (HT).

6.2.5 Gesamtemissionsspektren, Schwingungssatelliten

Abb. 6.26 zeigt lagenselektive Emissionsspektren in einem erweiterten Energiebereich bei Temperaturen von $T = 1.2$ K und $T = 4.2$ K. Die Anregung erfolgt in den Triplett-Unterzustand **III** ($\bar{\nu}_{exc} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{III}$ (0-0) = 19590 cm⁻¹). In den Spektren schließen sich auf der niederenergetischen Seite der rein elektronischen Übergänge Schwingungssatelliten an. Die Spektren werden von den elektronischen 0-0-Übergängen dominiert, die Schwingungssatelliten erscheinen relativ intensitätsschwach. Die Linien lassen sich bis zu einem Abstand von etwa $\Delta\bar{\nu} = 1600$ cm⁻¹ beobachten. Unterhalb von etwa $\bar{\nu} = 18000$ cm⁻¹ treten keine weiteren Schwingungssatelliten auf bzw. sind weitere Linien nicht vom Untergrund zu unterscheiden. Bei $T = 1.2$ K ist nur der Triplett-Unterzustand **I** besetzt und die Emission erfolgt ausschließlich aus diesem Zustand. Deshalb werden alle Schwingungssatelliten im Emissionsspektrum bei $T = 1.2$ K dem Übergang **I**→**0** zugeordnet. Die entsprechenden Linien sind in Abb. 6.26 jeweils durch die Angabe des energetischen Abstands zum elektronischen 0-0-Übergang **I**→**0** gekennzeichnet. Bei einer Temperatur von $T = 4.2$ K dominiert die Emission aus Triplett-Unterniveau **II**. Die zusätzlich im Spektrum auftretenden Schwingungssatelliten bei $T = 4.2$ K werden dem Übergang **II**→**0** zugeordnet (siehe Abb. 6.26, oben). Der Zustand **II** besitzt eine Lebensdauer von $\tau_{II} = 2.0$ μs, der Übergang **II**→**0** ist ent-

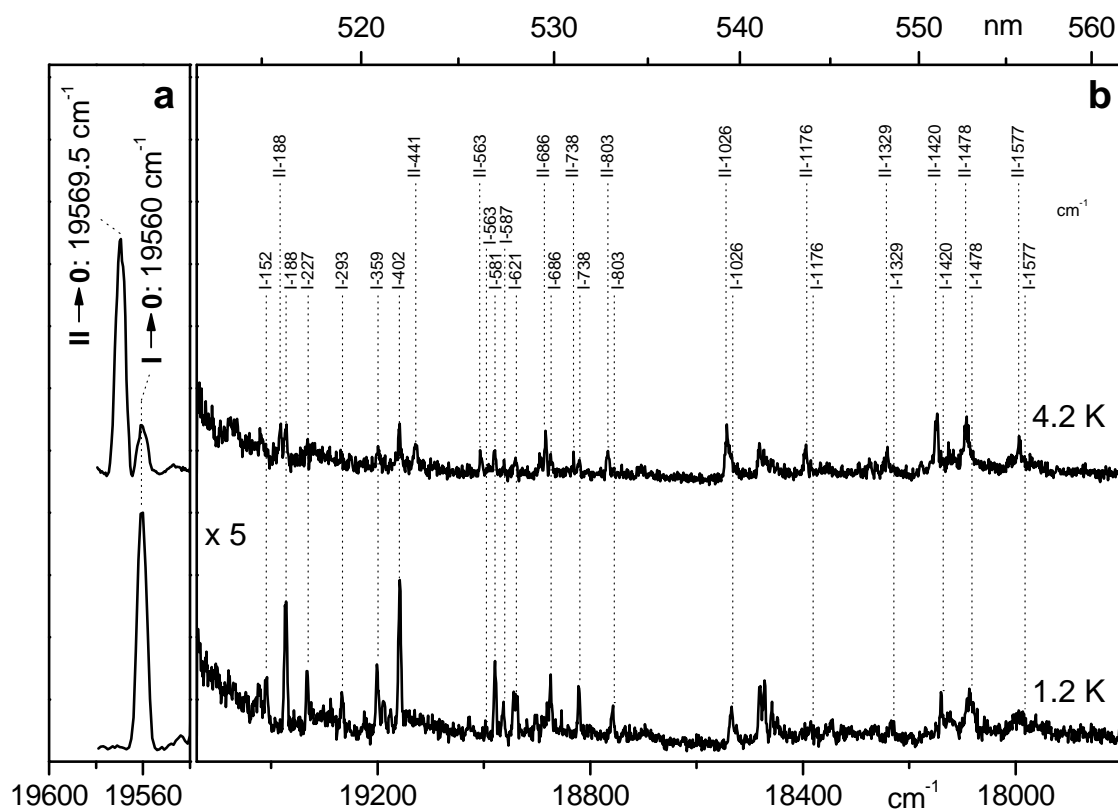


Abbildung 6.26: Emissionsspektren von $Pt(tBu_2-ppy_2-fluoren)$ in n -Oktan ($c \approx 1 \times 10^{-5}$ mol/l) unter selektiver Anregung ($\bar{\nu}_{exc} = \mathbf{0} \rightarrow \mathbf{III}$ ($0-0$) = 19590 cm^{-1}) bei Temperaturen von $T = 1.2\text{ K}$ und $T = 4.2\text{ K}$. Die Spektren wurden jeweils auf den intensivsten elektronischen Ursprung normiert. a) Bereich der elektronischen Ursprünge in einem vergrößerten Energiemaßstab. b) Schwingungssatelliten, die Intensitäten sind im Vergleich zu den elektronischen Ursprüngen um den Faktor fünf vergrößert dargestellt.

sprechend erlaubt. Zudem besitzt der $0-0$ -Übergang Erlaubtheit und dominiert das Emissionsspektrum. Die diesem Übergang zugeordneten Schwingungssatelliten werden deshalb hauptsächlich als Franck-Condon-aktiv klassifiziert, obwohl für keine der auftretenden Schwingungen weitere, für Franck-Condon-Moden typische Progressionsglieder und Kombinationen gefunden werden konnten. Die Schwingungssatelliten stellen somit $0-1$ -Übergänge in den elektronischen Grundzustand dar. Aufgrund des großen Intensitätsunterschiedes zwischen dem elektronischen Ursprung und den Schwingungssatelliten kann angenommen werden, dass die Huang-Rhys-Parameter der Schwingungen sehr klein ($S < 0.1$) ausfallen (vgl. [76, 89, 127, 229, 250, 251, 285, 362]) und so-

mit höhere Progressionsglieder nicht vom spektralen Untergrund unterschieden werden können. Kleine Huang-Rhys-Parameter treten dann auf, wenn sich die Gleichgewichtslagen der Atomkerne beim elektronischen Übergang nahezu nicht ändern. [76, 89]

Die Moden mit Energien im Bereich von etwa 700 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} lassen sich bei der Emission aus Unterniveau **II** sowie aus Unterniveau **I** beobachten. Beim Übergang **I**→**0** treten jedoch im Vergleich zum Übergang **II**→**0** eine Vielzahl zusätzlicher niederenergetische Schwingungen auf. Diese Moden besitzen Energien bis etwa 700 cm^{-1} und liegen damit in einem für Metall-Ligand-Schwingungen typischen Energiebereich. [89] Die Schwingungen werden als Herzberg-Teller-Moden klassifiziert und dem Auftreten dieser Moden vermutlich spin-vibronische Kopplung [89] zu Grunde gelegt.

6.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Pt(II)-Komplexe Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Es wurden für beide Komplexe Daten in Lösung und im Polymer bei Raumtemperatur und 77 K bestimmt und individuelle Eigenschaften der Unterzustände des emittierenden Triplets anhand von hochaufgelösten Spektren und thermalisierten Emissionslebensdauern diskutiert. Die wesentlichen photophysikalischen Daten sind in Tab. 6.8 zusammengefasst. Außerdem sind Vergleichsdaten des unverbrückten Pt(ppy)₂-Komplexes aufgeführt. Darüber hinaus konnte für Pt(ppy₂-tBu₂a) ein höherenergetischer Singulett-Zustand identifiziert und die radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse in einem erweiterten Temperaturbereich untersucht werden. Diese Ergebnisse wurden bereits im Kap. 6.1 diskutiert und werden hier kurz erläutert.

Übergangstypen und Nullfeldaufspaltung

Die Absorptionsspektren von Pt(ppy)₂ (vgl. [273, 345]) und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) zeigen im untersuchten Wellenlängenbereich von $250\text{ nm} \leq \lambda \leq 600\text{ nm}$ wesentliche, qualitative Übereinstimmungen. Allerdings erscheint die Bande bei etwa 413 nm (in MeTHF) bei Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) im Vergleich zu Pt(ppy)₂ weniger intensiv. Die Absorptionen von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in diesem Wellenlängenbereich werden hauptsächlich Übergängen zugeschrieben, die über die ppy-Liganden und das Zentralmetall delokalisiert sind. Ein eindeutiger Beitrag, der aus der Verbrückung über Fluoren resultiert, lässt sich im Absorptionsspektrum nicht ausmachen. Anders verhält es sich bei Pt(ppy₂-tBu₂a). Während im Wellenlängenbereich $300\text{ nm} \leq \lambda \leq 450\text{ nm}$ Ähnlichkeiten in den

	Pt(ppy)₂	Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren)	Pt(ppy₂-tBu₂a)
MeTHF			
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	-	521	625
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	-	90	48
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	-	6.6	6.4
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	-	1.4×10^5	7.5×10^4
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	500	507	600
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	34	93	78
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	4.1	5.7	8.0
$k^r(77\text{ K})$ [s^{-1}]	8.3×10^4	1.6×10^5	9.8×10^4
PMMA			
$\lambda_{max}(300\text{ K})$ [nm]	505	517	608
$\Phi_{PL}(300\text{ K})$ [%]	1	91	69
$\tau(300\text{ K})$ [μs]	n.-m.	5.9	7.3
$k^r(300\text{ K})$ [s^{-1}]	-	1.5×10^5	9.5×10^4
$\lambda_{max}(77\text{ K})$ [nm]	504	513	605
$\Phi_{PL}(77\text{ K})$ [%]	17	92	75
$\tau(77\text{ K})$ [μs]	5.0	5.7	7.8
$k^r(77\text{ K})$ [s^{-1}]	3.4×10^4	1.75×10^5	9.6×10^4
n-Oktan	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
I → 0 (0-0) [cm^{-1}]	19571	19560	16057
II → 0 (0-0) [cm^{-1}]	19578	19569.5	16063
III → 0 (0-0) [cm^{-1}]	19603	19590	16074
$\Delta E_{I,II}$ [cm^{-1}]	7	9.5	6
$\Delta E_{I,III}$ [cm^{-1}]	32	30	17
τ_I [μs]	72	80	139
τ_{II} [μs]	2.4	2.0	3.4
τ_{III} [μs]	4	3.9	10.8

Tabelle 6.8: Zusammenfassung von photophysikalischen Daten von Pt(ppy)₂ und den verbrückten Pt-Komplexen.

^aaus [241].

^bDaten der Haupteinbaulage.

^cDaten der Einbaulage E.

Absorptionsbandenstrukturen der drei Komplexe festzustellen sind, treten bei Pt(ppy₂-tBu₂a) im Bereich $450\text{ nm} \leq \lambda \leq 600\text{ nm}$ zusätzliche Absorptionsbanden auf, die dem Übergang zwischen dem Grundzustand und dem energetisch tiefstliegenden angeregten Singulett-Zustand S_1 zugeordnet werden. Darüber hinaus erscheint die Emission von Pt(ppy₂-tBu₂a) bei beispielsweise 77 K im Vergleich zu Pt(ppy)₂ und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) um etwa 100 nm rotverschoben. Das Auftreten der niederenergetischen Absorptionsbanden sowie die rotverschobene Emission von Pt(ppy₂-tBu₂a) kann durch die Beteiligung des Stickstoffatoms der Bis(*tert*-butyl)anilin-Gruppe am HOMO erklärt werden. Durch einfache quantenchemische Rechnungen²⁹ erhält man die Elektronendichteverteilungen und Energien der HOMOs und LUMOs der drei Komplexe (siehe Abb. 6.27). Die LUMOs dehnen sich bei allen drei Komplexen über die Pyridin-Ringe aus (siehe Abb. 6.27, oben) und liegen energetisch etwa auf demselben Niveau. Die HOMOs von Pt(ppy)₂ und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) sind über das Zentralmetall und die daran gebundenen Phenyl-Ringe delokalisiert, das HOMO von Pt(ppy₂-tBu₂a) erstreckt sich darüber hinaus über das verbrückende Stickstoffatom der Bis(*tert*-butyl)anilin-Gruppe. Das HOMO von Pt(ppy₂-tBu₂a) setzt sich im Wesentlichen aus d-Orbitalen des Metallzentrum, p-Orbitalen des verbrückenden Stickstoffatoms und π -Orbitalen der Phenyl-Ringe zusammen. Das Stickstoffatom der Bis(*tert*-butyl)anilin-Gruppe fungiert als Elektronendonator und bewirkt eine Destabilisierung des HOMOs von Pt(ppy₂-tBu₂a). Dies führt zu einem kleineren energetischen Abstand zwischen HOMO und LUMO und somit, im Vergleich zu Pt(ppy)₂ und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren), zu einer rotverschobenen Emission (vgl. [179]). Die zugehörige Bande in Absorption erscheint deshalb ebenfalls bei niedrigerer Energie, während die Banden zu ligandenzentrierten $\pi - \pi^*$ -Übergängen und MLCT-Übergängen ihre spektralen Positionen bei allen drei Komplexen kaum ändern.

Der Beitrag des Stickstoffatoms der Bis(*tert*-butyl)anilin-Gruppe zum HOMO von Pt(ppy₂-tBu₂a) wirkt sich außerdem auf die Eigenschaften der Unterzustände des emittierenden Triplets aus. Durch den p-Anteil des Stickstoffatoms fällt der d-Anteil des Zentralmetalls im HOMO geringer aus. Der MLCT-Character des emittierenden Triplets von Pt(ppy₂-tBu₂a) ist folglich niedriger als bei Pt(ppy)₂ oder Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren). Diese, auf den DFT-Rechnungen gestützten Überlegungen, werden durch die experimentell bestimmten Nullfeldaufspaltungen gestützt. Die Nullfeldaufspaltung

²⁹Die DFT-Rechnungen wurden mit dem frei verfügbaren Software-Paket Firefly 7.1.G [363] unter Zuhilfenahme des B3LYP-Funktional [364] und den Basissätzen LanL2DZ [365] für das Zentralmetall und 631G* [366] für die leichteren Atome durchgeführt.

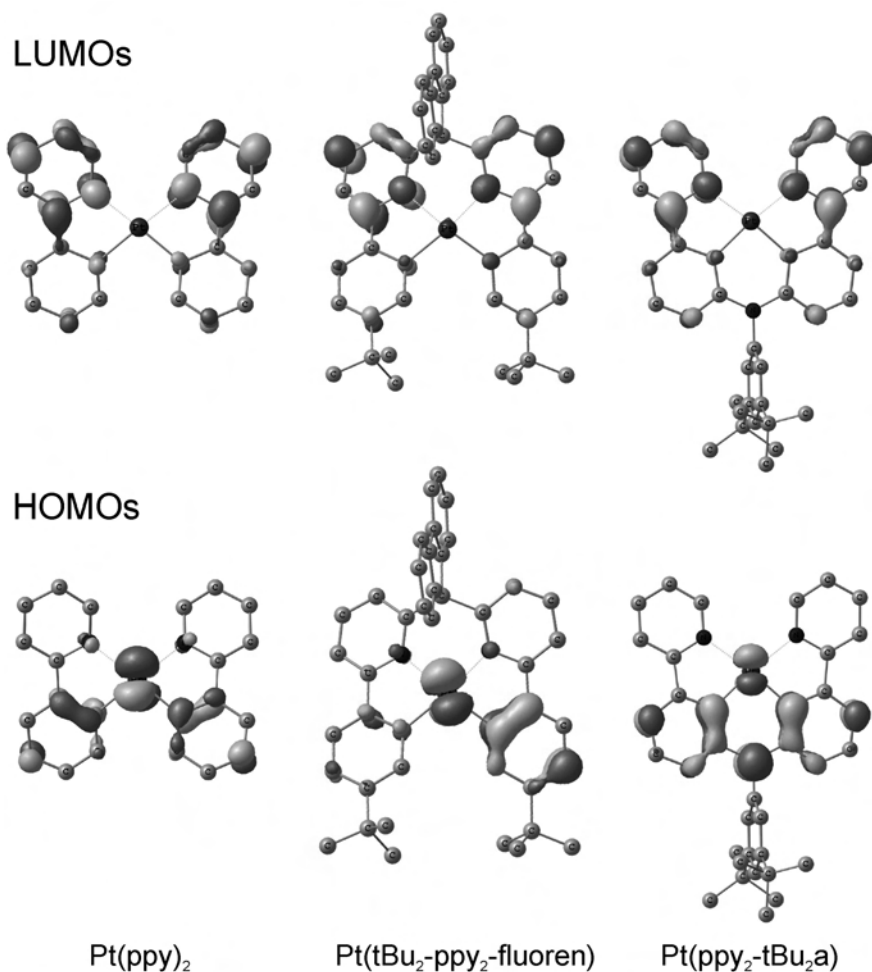


Abbildung 6.27: HOMOs (unten) und LUMOs (oben) von Pt(ppy)₂ und den untersuchten Pt(II)-Komplexen mit vierzähligen Liganden. Die Wasserstoffatome wurden zu Gunsten einer besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

stellt ein Maß für den MLCT-Charakter des tiefsten Triplett-Zustands dar (vgl. [33, 76, 89, 127, 128, 141, 301]). Die Gesamtaufspaltung von Pt(ppy)₂ und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) beträgt $\Delta E_{I,III} = 32 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\Delta E_{I,III} = 30 \text{ cm}^{-1}$, während sich bei Pt(ppy₂-tBu₂a) die gesamte energetische Aufspaltung auf $\Delta E_{I,III} = 17 \text{ cm}^{-1}$ beläuft. Die emittierenden Triplets von Pt(ppy)₂, Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) können anhand der Nullfeldaufspaltungen als ligandenzentriert mit ausgeprägten MLCT-Beimischungen klassifiziert werden. Für Pt(ppy₂-tBu₂a) kann diese Charakterisierung weiter spezifiziert werden. Durch die deutlichen p-Anteile des Stickstoffatoms am HOMO besitzt der Übergang zwischen dem emittierenden Triplett und dem elektronischen Grundzustand einen ausgeprägten Intra-Ligand-Charge-Transfer-Charakter (vgl. [179]).

Die Nullfeldaufspaltung kann auch als Maß für die Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung gesehen werden. [33, 76, 89, 127, 128, 141, 301] Die Triplett-Untersustände erfahren durch Spin-Bahn-Kopplung jeweils individuelle Singulett-Beimischungen. Dementsprechend verhalten sich die Lebensdauern der Untersustände. Bei den strukturell ähnlichen Komplexen Pt(ppy)₂, Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) weisen die beiden Verbindungen Pt(ppy)₂ und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) nahezu identische Aufspaltungsparameter auf. Dementsprechend verhalten sich die individuellen Lebensdauern der Triplett-Unterniveaus dieser beiden Komplexe näherungsweise gleich (siehe Tab. 6.8). Deutlich längere Lebensdauern zeigen die Untersustände des Triplets von Pt(ppy₂-tBu₂a), die Nullfeldaufspaltung dieses Komplexes ist nur etwa halb so groß.

Rigiditätseffekte

Für Pt(ppy)₂ in Lösung wurde gezeigt, dass die nicht-radiative Löschung der Anregung beim Phasenübergang der Matrix von fest nach flüssig zunimmt und bei Raumtemperatur zu einer nahezu vollständigen Unterdrückung der Emission führt. Es wurde vorgeschlagen, die Rigidität des Komplexes intrinsisch über eine Verbrückung der beiden ppy-Liganden zu erhöhen, und damit Molekülfreiheitsgrade einzuschränken. Tatsächlich zeigen die beiden Komplexe Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) bei Raumtemperatur Photolumineszenz-Quantenausbeuten in MeTHF von $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 90\%$ bzw. $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 48\%$. Wird bei Pt(ppy₂-tBu₂a) die Rigidität durch eine polymere PMMA-Matrix zusätzlich erhöht, steigert sich die Quantenausbeute sogar auf $\Phi_{PL}(300\text{ K}) = 69\%$.

Die Emissionseigenschaften von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) werden von tiefen Temperaturen bis hin zur Raumtemperatur ausschließlich durch den emittierenden Triplett bestimmt. Die Quantenausbeute ist im Bereich von 77 K bis Raumtemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit konstant. Deshalb werden thermisch aktivierte Prozesse, wie die Besetzung von löschenden Ligandenfeldzuständen, bei Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) ausgeschlossen. Bei Pt(ppy₂-tBu₂a) in PMMA (siehe Kap. 6.1.7) tritt ab einer Temperatur von etwa 130 K ein thermisch aktivierter Löschprozess auf. Dieser Desaktivierungsprozess kann möglicherweise der thermischen Besetzung des Singulett-Zustands **S**₁ zugeordnet werden. Für eine Desaktivierung über einen Ligandenfeldzustand fällt die Ratenkonstante des beobachteten Prozesses mit $k_Q^{nr} = 3.0 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ untypisch klein aus (vgl. [42, 150, 156, 158, 165–168]).

Bei den beiden Verbindungen Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) lässt sich keine thermische Besetzung von löschenden dd*-Zuständen beobachten. Durch die Ver-

brückung der beiden ppy-Einheiten werden somit die Strukturen der Komplexe soweit versteift, dass eine signifikante Verzerrung zwischen Grund- und angeregtem Zustand nicht stattfinden kann. Dadurch wird eine Stabilisierung von löschenden dd^* -Zuständen verhindert. Die thermische Energie bei Raumtemperatur – für $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ sogar bei $T = 370\text{ K}$ – reicht nicht aus, um diese Zustände merklich zu besetzen. Die Aussteifung der Komplexe hat weiterhin den Effekt, dass Huang-Rhys-Parameter verhältnismäßig klein ($S < 0.1$) ausfallen. Die nicht-radiative Desaktivierung über Vibrationslöschung ist deshalb wenig effektiv (vgl. Kap. 3.4.2, Gl. 3.5). Kleine Huang-Rhys-Parameter haben außerdem zur Folge, dass Schwingungsseitenbanden im Vergleich zur Bande der elektronischen Ursprünge relativ wenig Intensität zeigen. Bezüglich einer OLED-Anwendung erhält man dadurch eine schmalbandigere und somit farbreinere Emission. Die Verbrückung der ppy-Liganden hat zudem einen weiteren Effekt. Durch die aus der Koordinationsebene des Zentralmetalls herausragenden Substituenten werden Aggregationen und damit bimolekulare Löschprozesse vermindert.

Thermisch aktivierte Fluoreszenz bei $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$

Bei $\text{Pt}(\text{ppy}_2\text{-tBu}_2\text{a})$ konnte neben dem emittierenden Triplett \mathbf{T}_1 der angeregte Singulett-Zustand \mathbf{S}_1 identifiziert werden. Die Singulett-Triplett-Aufspaltung beträgt $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 1300\text{ cm}^{-1}$ und ist damit im Vergleich zu Aufspaltungen anderer Verbindungen dieser Komplexklasse sehr klein. Es sind beispielsweise Werte für $\text{Pt}(\text{thpy})(\text{CO})(\text{Cl})$ von $\Delta E_{S_1, T_1} = 4940\text{ cm}^{-1}$ [248], für $\text{Pt}(\text{thpy})(\text{acac})$ von $\Delta E_{S_1, T_1} = 4765\text{ cm}^{-1}$ [362], für $\text{Pt}(\text{thpy})_2$ von $\Delta E_{S_1, T_1} = 3280\text{ cm}^{-1}$ [89] und für PtPorphyrin von $\Delta E_{S_1, T_1} = 2995\text{ cm}^{-1}$ [355] bekannt. Aufgrund dieser relativ kleinen Singulett-Triplett-Aufspaltung wird der Singulett-Zustand \mathbf{S}_1 ab etwa 200 K ausreichend aus dem Triplett-Zustand \mathbf{T}_1 thermisch rückbesetzt, so dass sich ab dieser Temperatur eine verzögerte Fluoreszenz aus dem Singulett-Zustand \mathbf{S}_1 beobachten lässt. Diese Emission bleibt aber selbst bei höheren Temperaturen im Vergleich zur Triplett-Emission intensitätsschwach, da die radiative Desaktivierungsrate von \mathbf{S}_1 für einen Singulett-Zustand relativ klein ist. Die obere Grenze der radiativen Rate von \mathbf{S}_1 konnte zu $k_{S_1}^r < 2 \times 10^6\text{ s}^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Ratenkonstante dieses Übergangs ist vergleichbar mit der Ratenkonstante, wie man sie beispielsweise von Benzophenon kennt. Hier beträgt die radiative Desaktivierungsrate des \mathbf{S}_1 etwa $k_{S_1}^r \approx 10^6\text{ s}^{-1}$. [40] Bei Benzophenon handelt es sich bei Emission um einen $n\text{-}\pi^*$ -Übergang, also einem Übergang zwischen einem nicht-bindenden Orbital des Sauerstoffatoms und dem über die aromatischen Ringe delokalisierten π^* -Orbital. Die beiden Orbitale sind räumlich getrennt, der entsprechende

Überlapp der Wellenfunktionen gering. Deshalb fällt das Matrixelement und damit die Übergangswahrscheinlichkeit im Vergleich zu einem π - π^* -Übergang, bei dem die Orbitale üblicherweise deutlich überlappen, relativ klein aus. Entsprechend verhält sich die Ratenkonstante für den Singulett-Übergang. Eine analoge räumliche Trennung der am Übergang beteiligten Orbitale findet man bei Pt(ppy₂-tBu₂a). Das HOMO erstreckt sich über das Metallzentrum, die Phenyl-Ringe und das verbrückende Stickstoffatom, das LUMO über die Pyridin-Ringe. Der Überlapp der Wellenfunktionen ist gering. Die Ratenkonstante der radiativen Desaktivierung von **S**₁ fällt ebenfalls klein aus. Der geringe Überlapp der Wellenfunktionen bewirkt zudem, dass das für die Größe der Singulett-Triplett-Aufspaltung verantwortliche Austauschintegral (siehe Gl. 3.1) wie bei Benzophenon klein ausfällt. Bei Benzophenon beträgt der energetische Abstand zwischen dem niedrigsten angeregten Triplett und dem angeregten Singulett etwa 1700 cm⁻¹, bei Pt(ppy₂-tBu₂a) lediglich etwa 1300 cm⁻¹.

Eine Optimierung der Struktur hin zu hohen radiativen Desaktivierungsraten des angeregten Singulett-Zustands bei gleichbleibend kleinen nicht-radiativen Raten wäre bezüglich einer OLED-Anwendung sinnvoll und wünschenswert. Die Emission bei Raumtemperatur würde dann durch die thermisch aktivierte Singulett-Emission dominiert. Daraus könnte eine gesteigerte Quantenausbeute bei einer deutlich kürzeren Emissionslebensdauer als bei reiner Triplett-Emission resultieren. Dieses Elektrolumineszenzkonzept ist unter dem Namen Singulett-Harvesting [128, 361, 367, 368] bekannt und konnte beispielsweise bei Cu-Komplexen nachgewiesen werden [128, 361].

OLED-Eignung

Die aus photophysikalischer Sicht maßgeblichen Parameter zur Beurteilung der OLED-Eignung eines Komplexes sind eine hohe Photolumineszenz-Quantenausbeute und eine relativ kurze Emissionslebensdauer bei Umgebungstemperatur bzw. im Betriebsbereich der OLED. Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) erfüllen diese Kriterien. Abb. 6.28 zeigt Elektrolumineszenzspektren von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) aus ersten OLED-Tests. Die CIE-Koordinaten der Emission von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) liegen bei $x = 0.35$ und $y = 0.62$, die von Pt(ppy₂-tBu₂a) bei $x = 0.67$ und $y = 0.33$. Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) erfüllen damit die Farbanforderungen an grün bzw. rot des für Vollfarbendisplays relevanten Farbraums sRGB [369]. Pt(ppy₂-tBu₂a) zeigt im Elektrolumineszenzspektrum auf der hochenergetischen Seite eine schwache Bande, die der verzögerten Fluoreszenz aus dem Singulett-Zustand **S**₁ zugeordnet werden kann. Die bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m² gemessenen externen

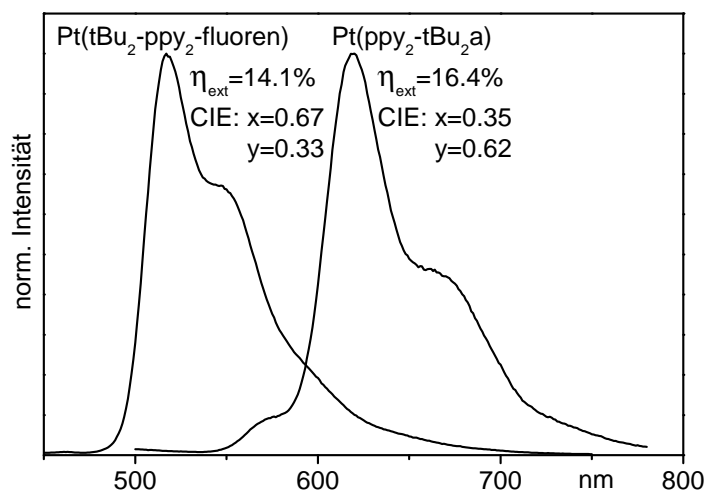


Abbildung 6.28: Elektrolumineszenz-Spektren der verbrückten Pt(II)-Komplexe bei Raumtemperatur.

Quanteneffizienzen betragen bei Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) $\eta_{ext} = 16.4\%$ und bei Pt(ppy₂-tBu₂a) $\eta_{ext} = 14.1\%$. Bei einem, den einfachen Test-OLEDs entsprechenden Auskoppelfaktor von $\chi_{out} = 0.2$ [36, 51–53] ergeben sich interne Quanteneffizienzen von 82 % bzw. 71 %. Diese Werte entsprechen annähernd den gemessenen Photolumineszenz-Quantenausbeuten in PMMA (siehe. Tab. 6.8). Daraus lässt sich nach Kap. 2.2 schließen, dass der Charge-Balance-Faktor γ sowie der β -Faktor Werte von näherungsweise 1 annehmen. Das bedeutet, dass nahezu alle in das OLED injizierten Ladungsträger durch Elektron-Loch-Rekombination und interne Energietransfer- und Relaxationsprozesse zur Population der emittierenden Triplett-Zustände der Emittiermoleküle beitragen (vgl. Kap. 2.2).

7 Experimentelles

7.1 Standard-Messapparaturen

Absorptionsspektrometer

Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe eines kommerziell erhältlichen Spektrometers der Firma Varian (Modell: Cary 300) aufgenommen. Es handelt sich hierbei um ein Zweistrahlsspektrophotometer. Über Doppel-Chopper wird mit einer Frequenz von 30 Hz abwechselnd der Proben- bzw. der Referenzstrahl mit einem Hamamatsu R928 Photomultiplier detektiert. Als Anregungslichtquellen dienen eine Wolfram-Halogenlampe mit Quarzfenster für den sichtbaren Bereich und eine Deuteriumbogenlampe für den ultravioletten Bereich. Das Anregungslicht wird über einen Monochromator in Czerny-Turner-Konfiguration mit einer Brennweite von 0.28 m in Verbindung mit einem Vormonochromator durchgestimmt. Es können Absorptionsspektren im Wellenlängenbereich von $190 \text{ nm} \leq \lambda \leq 900 \text{ nm}$ aufgenommen werden. Der Aufbau ermöglicht eine spektrale Auflösung von 0.193 nm. Die Proben werden üblicherweise in Lösung in 10 mm-Quarzküvetten vermessen.

Modulares Fluoreszenzspektrometer

Die Emissions- und Anregungsspektren bei Raumtemperatur und 77 K wurden mit einem Fluoreszenzspektrometer Fluorolog-3 der Firma Horiba Jobin Yvon (Modell: FL3-22) aufgenommen. Das Spektrometer ist modular aufgebaut und besteht im Wesentlichen aus zwei Doppelmonochromatoren (Czerny-Turner-Aufbau mit einer maximalen Auflösung von 0.2 nm) im Anregungs- und Emissionsstrahlengang, einem Lampengehäuse, einer Probenkammer und einer Detektoreinheit (siehe Abb. 7.1). Als Anregungslichtquelle dient eine Xenon-Kurzbogenlampe mit einer Leistung von 450 W (Ushio UXL-450S-0). Die Anregungswellen lässt sich über den Monochromator im Anregungsstrahlengang im Bereich von 240 nm bis 600 nm durchstimmen. Über Spiegel gelangt das Anregungslicht auf die Probe. Das von der Probe emittierte Licht wird durch den zweiten Monochromator spektral zerlegt und auf den Detektor geleitet. Die-

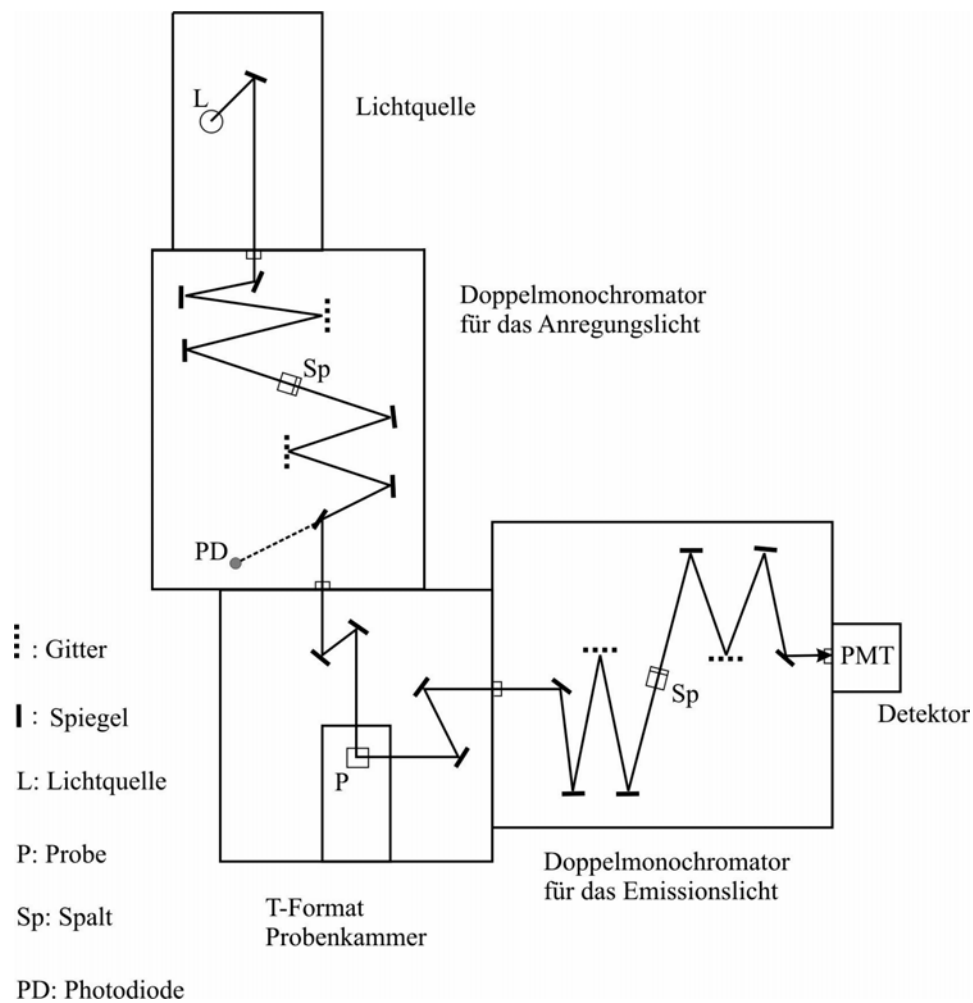


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau und Strahlengang des modularen Fluoreszenzspektrometers Fluorolog-3 von Horiba Jobin Yvon (Modell: FL3-22).

ser besteht aus einem im Single-Photon-Counting-Modus betriebenen Photomultiplier (Hamamatsu R928B). Der Detektionsbereich erstreckt sich von 240 nm bis 850 nm. Sowohl Anregungs- als auch Emissionsspektren werden intensitätskorrigiert. Es ist möglich sowohl Proben in Lösung, dotierte Polymerfilme als auch Festkörperproben zu vermessen. Für Messungen bei 77 K steht ein Dewar zur Verfügung, in dem sich die Proben in flüssigem Stickstoff befinden. Zudem kann der Probenraum mit einer Ther-mozelle ausgerüstet werden, die es über ein Peltier- und ein Heizelement ermöglicht, die Probentemperatur im Bereich von $260\text{ K} \leq T \leq 380\text{ K}$ zu variieren. Außerdem konnte im Probenraum ein Stickstoff-Kryostat adaptiert werden, der Messungen an entgasten Lösungen im Temperaturbereich von $100\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ ermöglichte.

Das Fluoreszenzspektrometer bietet außerdem die Möglichkeit zur Messung von Emissionsabklingkurven. Dazu wurde das Spektrometer um eine 4-GHz-Multikanal-Zählerkarte (FAST ComTec P7887), einem gepulsten Diodenlaser (PicoQuant LDH-P-C-375) und einer Triggereinheit erweitert. Die Zählerkarte arbeitet mit einer Zeitauflösung von 250 ps. Über die Triggereinheit werden der Diodenlaser und die Zählerkarte synchronisiert. Nach einem Laserpuls mit einer Wellenlänge von 372 nm und einer Pulsbreite von 100 ps startet ein Messzyklus der Zählerkarte. Die Pulse des Photomultipliers werden zeitaufgelöst pro Laserpuls aufsummiert.

Photolumineszenz-Quantenausbeute-Messsystem

Messungen von absoluten Photolumineszenz-Quantenausbeuten wurden mit einem System von Hamamatsu (Modell: C9920-02) durchgeführt. Das System besteht im Wesentlichen aus einer 150 W-Xenon-Lampe als Anregungslichtquelle, einem Monochromator, einer Ulbrichtkugel und einem Spektrometer. Die Breitbandemission der Xenon-Lampe wird über den Monochromator dispergiert. Die Wellenlänge kann manuell im Bereich von etwa $250 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$ variiert werden. Das Anregungslicht wird über eine Glasfaser auf die Probe in der mit Spektralton ausgekleideten Ulbrichtkugel geführt. Das von der Probe emittierte Licht gelangt über eine weitere Glasfaser zum Spektrometer, wird dort durch den am Ende der Glasfaser befindlichen Eintrittsspalt dispergiert und von einem gekühlten CCD-Chip mit 1024 Kanälen detektiert. Anschließend erfolgt eine Intensitätskorrektur. Der spektral detekierbare Bereich liegt bei $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 950 \text{ nm}$.

Bei einer Messung werden zwei Spektren aufgenommen, einmal mit Referenz und einmal mit Probe. Die Auswertung erfolgt automatisch über die Systemsoftware. Dabei wird die Differenz zwischen den beiden detektierten Spektren gebildet und über den Bereich des Anregungslichts und den Bereich der Emission integriert. Die beiden Integrale verhalten sich proportional zur Zahl der von der Probe absorbierten Photonen (n_{Abs}) bzw. zur Zahl der von der Probe emittierten Photonen (n_{Em}). Aus dem Verhältnis der beiden Integrale ergibt sich gemäß

$$\Phi_{PL} = \frac{n_{Em}}{n_{Abs}} = \frac{\int \lambda (I_{Em}^{Referenz} - I_{Em}^{Probe}) d\lambda}{\int \lambda (I_{Exc}^{Probe} - I_{Exc}^{Referenz}) d\lambda} \quad (7.1)$$

die Photolumineszenz-Quantenausbeute ($I_{Em}^{Referenz}$, I_{Em}^{Probe} : Intensität der Emission mit Referenz bzw. mit Probe in der Ulbrichtkugel; $I_{Exc}^{Referenz}$, I_{Exc}^{Probe} : Intensität des Anregungslichts mit Referenz bzw. mit Probe). [370–372]

Mit dem Messsystem ist die Bestimmung von Quantenausbeuten von Lösungen, Filmen und Festkörperproben bei Raumtemperatur und 77 K möglich. Für die Mes-

sungen in flüssigem Stickstoff wurde die Ulbrichtkugel mit einem Dewar ausgestattet (vgl. [373]). Die Emission der in dieser Arbeit untersuchten Triplet-Emitter wird durch Sauerstoff effektiv gelöscht. Deshalb wurden flüssige Proben vor der Messung durch die sogenannte *Freeze-Pump-Thaw*-Technik von Sauerstoff befreit (siehe Kap. 7.4). Bei der Vermessung von Filmen oder Festkörperproben wurde gasförmiger Stickstoff in die Ulbrichtkugel geleitet. Bei der Vermessung von Proben bei 77 K war diese Vorgehensweise nicht nötig.

Der Messfehler bei der Quantenausbeute-Bestimmung ist unter anderem von der Zahl der absorbierten Photonen abhängig. Die Messunsicherheit vergrößert sich, je kleiner die Differenz zwischen dem Referenz- und dem Probenspektrum im Bereich der Anregungswellenlänge ausfällt (vgl. Gl. 7.1), da die einzelnen Spektren mit einer Unsicherheit beaufschlagt sind. Die Proben sollten deshalb im Allgemeinen eine ausreichend hohe Extinktion bei der Anregungswellenlänge aufweisen, so das mindestens 10-15 % des Anregungslichts von der Probe absorbiert werden. Um dies zu erreichen sind vor allem bei den Messungen bei 77 K hohe Konzentrationen nötig. Bei diesen Messungen ist zum einen das Probenvolumen technisch bedingt vergleichsweise gering, zum anderen befindet sich die Probe nicht direkt im Anregungsstrahlengang und wird lediglich indirekt durch Reflektionen an der Kugeloberfläche angeregt. Um unverfälschte Messergebnisse zu erhalten, muss bei den Messungen außerdem sichergestellt sein, dass keine konzentrationsbedingten Löschprozesse auftreten.

7.2 Tieftemperaturapparaturen

Für die Aufnahme von Emissions- und Anregungsspektren sowie Abklingkurven bis hin zu tiefsten Temperaturen standen drei verschiedene Messplätze zur Verfügung. Die Messplätze unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Komponenten und ermöglichen die Variation unterschiedlicher Parameter wie Temperatur und magnetische Flussdichte. Der prinzipielle Aufbau (siehe Abb. 7.2) entspricht bei allen drei Apparaturen einem von Yersin konzipierten Spektrophotometer [374, 375].

Die Anregung der Probe erfolgt über ein Lasersystem im kontinuierlichen oder gepulsten Betrieb. Das Anregungslicht gelangt über Spiegel zur Probe. Durch zusätzlich in den Strahlengang eingebrachte Filter und Linsen kann die Anregungsintensität und -dichte auf der Probe den experimentellen Erfordernissen angepasst werden. Das von der Probe emittierte Licht gelangt über eine verkettete Optik mit hohem Lichtleitwert auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Das im Monochromator spektral zerlegte Licht wird von einem gekühlten Photomultiplier detektiert. Die spektrale Auflösung

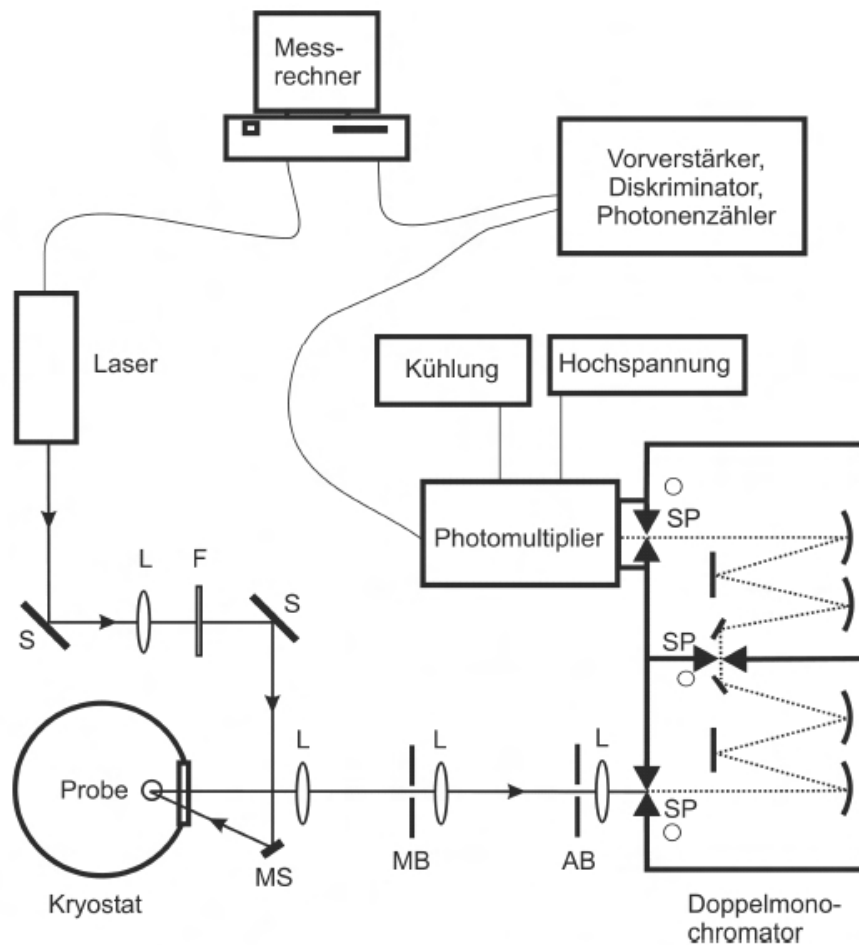


Abbildung 7.2: Schematischer Aufbau einer Tieftemperaturapparatur. S: Spiegel, L: Linse, F: Filter, MS: Mikrospiegel, MB: Messfeldblende, AB: Aperturblende, SP: Spalt. Abbildung übernommen aus [362].

ist dabei von der Lineardispersion des Monochromators und der Breite der Ein- und Austrittsspalte abhängig. Der Detektor wird im Single-Photon-Counting-Modus betrieben. Die einzelnen Pulse werden über einen Vorverstärker und Diskriminator von einer Zählerkarte im Messrechner registriert. Durch das Durchstimmen des Monochromators oder der Anregungswellenlänge ist die Aufnahme von Emissions- bzw. Anregungsspektren möglich. Zur Intensitätskorrektur der Emissionsspektren wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Apparatur mit Hilfe einer Wolfram-Eichlampe (Osram WI-14 Nr. 2105) bestimmt. Die Korrektur wird automatisch von der eigens erstellten Apparatur-Steuersoftware durchgeführt. Die Anregungsspektren werden nicht intensitätskorrigiert.

Die Apparaturen sind mit Multikanal-Zählerkarten (FAST ComTec P7887) ausgestattet. Diese ermöglichen die Bestimmung des Abklingverhaltens der Emission sowie die Aufnahme von zeitaufgelösten Emissions- und Anregungsspektren. Die Synchronisation zwischen einem gepulsten Lasersystem und der Zählerkarte wird über eine Photodiode im Strahlengang oder, wenn möglich, durch das Q-Switch-Signal des Lasers durchgeführt.

Die Komponenten der Messapparaturen im Einzelnen

Der erste Messaufbau ist mit einem aus Glas gefertigten Bad-Kryostaten (Eigenbau Universität Regensburg) ausgestattet. Die Probe befindet sich in diesem Kryostaten in flüssigem Helium. Der Probenraum und der Heliumvorratsraum sind identisch. Mit Hilfe eines Pumpstandes, bestehend aus einer Wälzkolbenpumpe (Leybold-Heraeus Ruvac WSU 501) und einer Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus Varovac S100F) als Vorpumpe kann der Dampfdruck oberhalb des Heliumbades erniedrigt und dadurch die Temperatur im Bereich von $1.2\text{ K} \leq T \leq 4.2\text{ K}$ eingestellt werden. Die Temperaturbestimmung erfolgt über den Absolutdruck durch ein geeichtes Manometer (Wallace & Tiernan Serie 1500). Dem Kryostaten ist ein Doppelmonochromator (Spex 1401) in Czerny-Turner-Konfiguration mit einer Lineardispersion von 0.425 nm/mm nachgeschaltet.

Der sogenannte Magnet-Aufbau besteht im Kern aus einem Kombikryostaten (Oxford Instruments MD 10-S12/14/64/53), der mit einem supraleitenden Magneten ausgestattet ist. Dieser Kryostat erlaubt die Variation der Temperatur im Bereich von $1.5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ und der magnetischen Flussdichte im Bereich von $0\text{ T} \leq B \leq 12\text{ T}$. Heliumvorratsraum und Probenraum sind getrennt angeordnet. Zur Evakuierung des Probenraums dient eine Drehschieberpumpe (Leybold Trivac S60A). Der Heliumfluss vom Heliumvorratsraum in den Probenraum und damit die Kühlleistung wird über ein Nadelventil eingestellt. Durch zwei getrennt geregelte Heizelemente, jeweils eines am Probenstab und eines an einem im Probenraum befindlichen Wärmetauscher, kann die Temperatur im Bereich von $1.5\text{ K} \leq T \leq 300\text{ K}$ stabil eingestellt werden. Der supraleitende Magnet befindet sich im Betrieb in flüssigem Helium. Die magnetische Flussdichte wird über ein Hochleistungs-Netzteil (Oxford Instruments PS 120-10) geregelt. Der Aufbau verfügt über einen Doppelmonochromator (Spex 1404) in Czerny-Turner-Konfiguration mit einer Brennweite von 0.85 m . Die spezifizierte Dispersion beträgt 0.275 nm/mm . Eine genaue Beschreibung des kompletten Magnet-Aufbaus findet man in Referenz [228].

Die dritte Messapparatur, der sogenannte Druck-Aufbau, verfügt ebenfalls über einen Kombikryostaten (CryoVac Konti IT). Bei diesem Kryostaten kann die Temperatur im Bereich von $1.4\text{ K} \leq T \leq 310\text{ K}$ eingestellt werden. Die Temperaturregelung erfolgt in gleicher Weise wie beim Magnet-Aufbau. Der Aufbau ist mit einem Dreifachmonochromator (Spectroscopy & Imaging TR 555) mit einer maximalen Auflösung von 0.2 cm^{-1} ausgestattet. Eine detaillierte Beschreibung des Druck-Aufbaus findet man in Referenz [250]. Der Probenstab dieses Kryostaten wurde für Messungen von relativen Emissionsintensitäten modifiziert. Für diese Messungen ist es notwendig, die Abbildung der Probe auf den Detektor im gesamten untersuchten Temperaturbereich unverändert zu halten. Dazu muss die temperaturbedingte Längenänderung des etwa 1 m langen Probenstabs kompensiert werden. Mit Hilfe einer eigens angefertigten manuellen Höhenverstellung am Probenstab kann die Probenhöhe bei jeder Temperatur ausreichend genau justiert werden. Die Probenposition wird dabei mit einer Kamera kontrolliert.

Alle drei Messaufbauten verfügen über einen Photomultiplier (RCA C7164R) mit rotempfindlicher S20-Photokathode. In Verbindung mit den Wellenlängenabhängigkeiten der verwendeten Monochromatoren liegt der Detektionsbereich bei etwa $400\text{ nm} \leq \lambda \leq 850\text{ nm}$. Die Photomultiplier werden durch Joule-Thompson-Aggregate auf -50 °C gekühlt. Dadurch wird thermisches Rauschen minimiert. Die Dunkelzählrate der Detektoren beträgt etwa 10 Pulse/s. Am Dreifachmonochromator des Druck-Aufbaus ist neben dem Photomultiplier außerdem eine CCD-Kamera (Princeton Instruments PI-Max 1024 HB-18 unigen) mit 1024×256 Pixeln installiert. Der Kamera ist ein Bildverstärker aus GaAs (ITT Industries FS 9900) vorgeschaltet. Der Aufbau und die Funktionsweise der Kamera ist in Referenz [250] näher erläutert.

7.3 Anregungslichtquellen

Die folgenden Lasersysteme wurden zur Anregung der Proben verwendet:

- Kontinuierlicher Dioden-Laser (Toptica Photonics iBeam-375) mit einer Wellenlänge von 373 nm und einer maximalen Ausgangsleistung von 20 mW.
- Diodengepumpter Nd:YAG-Laser (IB Laser DiNY pQ 02) mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsdauer von 8 ns. Die maximale Repetitionsrate beträgt 1 kHz.

- Durchstimmbarer Farbstofflaser (Lambda-Physik FL-2000, modifiziert von Radiant Dyes) mit einer Bandbreite der Laserlinie von etwa 0.15 cm^{-1} . Der Farbstofflaser wird von einem Nd:YAG-Laser (Spectron Laser Systems SL 803) mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsbreite von 12 ns gepumpt. Die maximale Repetitionsrate des Pumplasers beträgt 20 Hz.
- Durchstimmbarer Farbstofflaser (Lambda Physik ScanMate 2C-150) mit einer Bandbreite der Laserlinie von 0.095 cm^{-1} . Der Farbstofflaser wird von einem Nd:YAG-Laser (Quantel Brilliant LPY 150-20) gepumpt. Der Pumplaser kann sowohl bei 355 nm als auch bei 532 nm betrieben werden. Die Pulsdauer beträgt 4 ns, die maximale Repetitionsrate 20 Hz.

In den beiden durchstimbaren Farbstofflaser-Systemen wurden Coumarin 120, Coumarin 102, Coumarin 307, Coumarin 153, Rhodamin 6G und Rhodamin B als Laserfarbstoffe eingesetzt.

7.4 Probenpräparation

Die zu untersuchenden Komplexe wurden in flüssiger oder gefrorener Lösung oder dotiert in einen PMMA-Film vermessen. Es wurden weitgehend verdünnte Lösungen hergestellt, d.h. die Konzentration der Emittiermoleküle in Lösung betrug etwa 10^{-5} mol/l . Eine Ausnahme stellen die Proben zur Bestimmung der Photolumineszenz-Quantenausbeute bei 77 K dar. Hier wurde eine deutlich höhere Konzentration gewählt, um eine ausreichende Extinktion bei der Anregungswellenlänge zu erhalten (vgl. Kap. 7.1, Photolumineszenz-Quantenausbeute-Messsystem). Allerdings muss dabei sichergestellt sein, dass keine konzentrationsbedingten Effekte die Quantenausbeute-Messung verfälschen. Für die Lösungen wurden ausschließlich Lösungsmittel mit spektroskopischer Qualität verwendet. Die Messungen bei Raumtemperatur wurden in 10 mm-Quarzküvetten durchgeführt. Bei den Tieftemperaturexperimenten kamen einseitig geschlossene Quarzröhrchen mit einem Innendurchmesser von 1 mm als Probengefäße zum Einsatz.

Für die Messung der Abklingkurven und der Photolumineszenz-Quantenausbeute in Lösung war es nötig, die Proben von Sauerstoff zu befreien, da die Triplett-Emission in der Regel durch Sauerstoff effektiv gelöscht wird. Die Entgasung wurde mit Hilfe mehrerer *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen durchgeführt. Die zu entgasende Lösung befindet sich hierzu in einem speziellen Probengefäß, das im Wesentlichen aus einer Quarzküvette, einem daran angeschlossenen Vorratskolben und einem Hochvakuumventil besteht. Vor

dem Entgasevorgang wird das Probengefäß über Vakuumschläuche und einer Kühlfalle mit einem Vakuumpumpstand (Turbopumpe Leybold Turbovac 50, Vorpumpe Leybold Trivac D4B) verbunden und die Lösung im Vorratskolben eingefroren. Das Probengefäß wird bis zu einem Enddruck von 10^{-6} mbar evakuiert und anschließend über das Hochvakuumventil verschlossen. Beim folgenden Auftauen entweicht Sauerstoff aus der Lösung. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt. Dadurch wird die Lösung schrittweise von Sauerstoff befreit. In der Regel sind je nach verwendetem Lösungsmittel etwa 5 bis 10 *Freeze-Pump-Thaw*-Zyklen nötig um eine für die Messungen vernachlässigbar niedrige Sauerstoff-Konzentration zu erreichen.

Dotierte PMMA-Filme wurden über ein einfaches Spin-Coating-Verfahren hergestellt. Der zu untersuchende Komplex und PMMA wurden in CH_2Cl_2 gelöst. Die Komplexkonzentration lag bei $c \ll 1$ Gew.% bezogen auf den PMMA-Anteil. Es wurde 1 ml Lösung auf ein Quarzsubstrat, das sich in einem Spin-Coater (LOT-Oriel SCI) bei etwa 20 Umdrehungen/s befand, aufgebracht und danach die Drehzahl kontinuierlich bis auf 80-100 Umdrehungen/s erhöht. Der Vorgang dauerte etwa eine Minute. Die resultierenden relativ homogenen Filme wurden unter Inertgas-Umgebung (Stickstoff oder Helium) vermessen. Filme, die in den Tieftemperaturapparaturen untersucht wurden, erhielten als Schutz eine Abdeckung durch ein Quarzplättchen.

7.5 OLED-Test

Die OLED-Tests wurden von der Firma Merck KGaA in Darmstadt durchgeführt. Aus patentrechtlichen Gründen kann lediglich ein generischer OLED-Aufbau beschrieben werden. Im Folgenden wird ein Beispiel für einen OLED-Aufbau dargestellt. Auf ein Glasplättchen, das mit strukturiertem ITO der Dicke von 150 nm beschichtet ist, wird zur besseren Prozessierung eine 20 nm starke PEDOT-Schicht (Poly(3,4-ethyldioxy-2,5-thiophen, bezogen von H. C. Starck, Goslar) aus wässriger Lösung aufgeschleudert. Dieses beschichtete Glasplättchen bildet das Substrat, auf dem die OLED aufgebaut wird. Die nachfolgenden Schichten werden in einer Vakuumkammer thermisch aufgedampft. Der prinzipielle Schichtaufbau stellt sich wie folgt dar: Substrat / Lochinjektionsschicht (HIL), 20 nm / Lochtransportschicht (HTL), 5 nm / Elektronenblockierschicht (EBL), 15 nm / Emissionsschicht (EML), 40 nm / Elektronentransportschicht (ETL), 30 nm / Elektroneninjectionsschicht (EIL), 2 nm / Kathode, Al, 100 nm. Dabei besteht die Emissionsschicht immer aus mindestens einem Matrixmaterial (Hostmaterial, Wirtsmaterial) und einem emittierenden Dotierstoff (Dotand, Emitter), der dem Matrixmaterial bzw. den Matrixmaterialien durch Co-Verdampfung in einem be-

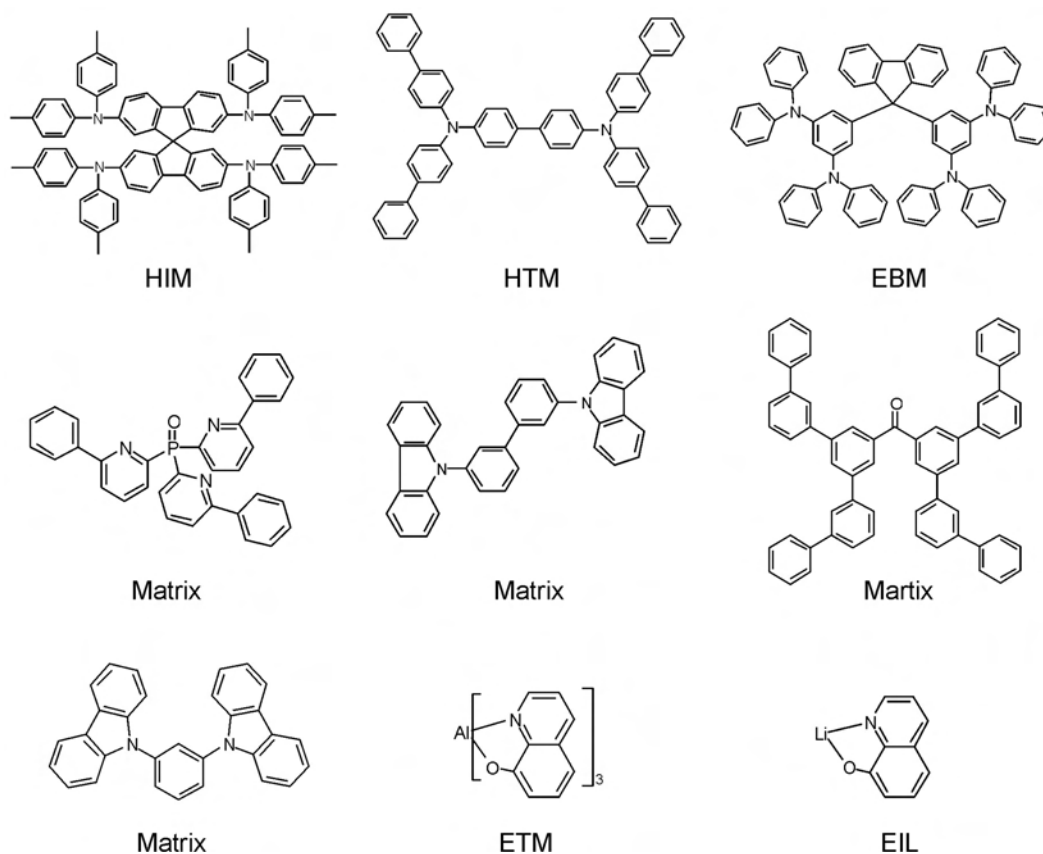


Abbildung 7.3: Strukturformeln typischer OLED-Materialien.

stimmten Volumenanteil, z.B. 10 %, beigemischt wird. Abb. 7.3 zeigt typische, für die einzelnen Schichten verwendete Materialien. Die OLEDs werden standardmäßig bei einer Leuchtdichte von 1000 cd/m^2 charakterisiert. Für diese Arbeit wurden Elektrolumineszenzspektren, CIE-Koordinaten und Werte der externen Quanteneffizienzen zur Verfügung gestellt.

8 Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die photophysikalische Charakterisierung von OLED-relevanten Triplett-Emittern. Besonderes Augenmerk wurde auf die elektronische Struktur und die radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse des jeweiligen emittierenden Triplett-Terms gelegt. Dabei wurden sowohl direkte Relaxationen in den elektronischen Grundzustand als auch thermisch aktivierte Prozesse über energetisch höher liegende Zustände jeweils unter Berücksichtigung des Umgebungseinflusses untersucht. Dadurch konnte ein tieferes Verständnis zu den photophysikalischen Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen gewonnen sowie Rückschlüsse auf Struktur-Eigenschaftsbeziehungen gezogen werden.

Die in dieser Arbeit diskutierten Ir(III)- und Pt(II)-Komplexe wurden mittels optischer Spektroskopie untersucht. Die Komplexe wurden in polykristalline Shpol'skii-Matrizen oder polymere Matrizen dotiert oder in Lösung gebracht. Photophysikalische Eigenschaften erschließen sich aus der kombinierten Analyse des Emissions-, Anregungs- und Absorptionsverhaltens aus kontinuierlichen sowie zeitauflösenden Messungen unter Variation der Temperatur im Bereich von 1.2 K bis 380 K und in besonderen Fällen unter Variation der magnetischen Flussdichte von 0 T bis zu 12 T. Im Besonderen wurden radiative und nicht-radiative Raten durch Messungen des Temperaturverhaltens der Photolumineszenz-Quantenausbeuten und Emissionslebensdauern bestimmt. Diese Art der Untersuchungen wurden in dieser Arbeit erstmals in einem großen Temperaturbereich von 1.2 K bis zu 380 K für verschiedene Matrizen durchgeführt.

Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Phenylpyridinyl-Komplexe

Ir(ppy)_3 stellt einen bekannten und Ir(F-CN-ppy)_3 einen potentiellen Emitter für OLED-Anwendungen dar. Bei Raumtemperatur weisen Ir(ppy)_3 und Ir(F-CN-ppy)_3 kurze Emissionslebensdauern von etwa 1.5 μs bzw. 2 μs und Photolumineszenz-Quantenausbeuten von nahezu 100 % auf. Die Emission von Ir(ppy)_3 liegt im grünen Spektralbereich. Ir(F-CN-ppy)_3 emittiert im Vergleich zu Ir(ppy)_3 bei höherer Energie und

zeigt eine blaue Emission. Dieses Verhalten wird durch die elektronenziehenden Substituenten an den Liganden, die eine energetische Stabilisierung des HOMOs bewirken, hervorgerufen.

Für beide Komplexe konnte mittels hochauflösender Spektroskopie ein Einblick in die elektronischen Strukturen der emittierenden Triplets gewonnen werden, insbesondere wurden die Nullfeldaufspaltungen beider Komplexe bestimmt. Anhand der Größen der Nullfeldaufspaltungen lassen sich die emittierenden Triplets von Ir(ppy)_3 und Ir(F-CN-ppy)_3 weitgehend als $^3\text{MLCT}$ -Zustände klassifizieren, wobei der MLCT-Charakter von Ir(F-CN-ppy)_3 deutlich niedriger ausfällt als von Ir(ppy)_3 . Die Nullfeldaufspaltung von Ir(ppy)_3 ist vergleichsweise hoch und beträgt $\Delta E_{III,I} = 170 \text{ cm}^{-1}$ in einer polykristallinen CH_2Cl_2 -Matrix. Bei dieser Komplex-Matrix-Kombination findet man nur eine dominierende Einbaulage, deren photophysikalische Eigenschaften detailliert untersucht wurden. Für Ir(F-CN-ppy)_3 in CH_2Cl_2 wurden verschiedene Einbaulagen beobachtet, die unterschiedliche Aufspaltungsmuster mit Nullfeldaufspaltungen im Bereich von $21 \text{ cm}^{-1} \leq \Delta E_{III,I} \leq 49 \text{ cm}^{-1}$ zeigen. Auch für Ir(ppy)_3 lassen sich in amorphen Matrizen, wie THF oder PMMA, Variationsbereiche der Nullfeldaufspaltungen beobachten. Diese Variationen in den Nullfeldaufspaltungsparametern werden mit dem Einfluss der Umgebung auf die Komplexgeometrie und damit auf die Aufspaltungsmuster der energetisch relativ nahe zusammenliegenden besetzten d-Orbitale begründet. Mit der Nullfeldaufspaltung variiert der MLCT-Charakter des emittierenden Triplets und damit die Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung. Die Variationsbreite der Nullfeldaufspaltung und der individuellen Lebensdauern der Triplet-Untersubzustände verdeutlicht den Umgebungseinfluss auf die elektronischen Strukturen der Komplexe.

Für Ir(ppy)_3 und Ir(F-CN-ppy)_3 wurden erstmals die Temperaturabhängigkeiten der radiativen und nicht-radiativen Raten in einem großen Temperaturbereich von 1.5 K bis hin zu 370 K untersucht und die individuellen radiativen und nicht-radiativen Ratenkonstanten der Triplet-Unterniveaus bestimmt. Bei beiden Komplexen verhalten sich die radiativen sowie die nicht-radiativen Raten der Unterzustände in aufsteigender Reihenfolge gemäß $k_I^i < k_{II}^i < k_{III}^i$ ($i = r, nr$). Der Übergang $\text{I} \rightarrow \text{0}$ weist jeweils die niedrigste radiative und nicht-radiative Rate auf. Dieses Verhalten wird mit dem hohen Triplet-Charakter des Unterzustands **I** und der daraus resultierenden geringen Übergangserlaubtheit, die für die radiativen und nicht-radiativen Prozesse gilt, begründet. Die Unterzustände **II** und vor allem **III** erfahren eine größere Singulett-Beimischung, entsprechend größer fallen die Ratenkonstanten der Übergänge $\text{II} \rightarrow \text{0}$ und $\text{III} \rightarrow \text{0}$ aus. Anhand der Ratenkonstanten können außerdem die individuellen Emissionsquantenausbeuten der Triplet-Untersubzustände angegeben werden. Die

höchste Quantenausbeute zeigt bei beiden Komplexen Unterzustand **III** mit jeweils $\Phi_{PL}(III) = 97\%$. Da die Emission bei höheren Temperaturen durch den relativ kurzlebigen Unterzustand **III** bestimmt wird, kann bei Raumtemperatur eine Quantenausbeute von nahezu 100 % beobachtet werden.

Die Lumineszenzeigenschaften von Ir(ppy)_3 und Ir(F-CN-ppy)_3 lassen sich im gesamten betrachteten Temperaturbereich durch die Eigenschaften der Unterzustände der emittierenden Triplets beschreiben. Thermisch aktiviertes Löschen der Emission über Ligandenfeldzustände konnte selbst beim blau emittierenden Komplex Ir(F-CN-ppy)_3 nicht beobachtet werden. Durch eine Simulation war es möglich, für jeden der beiden Komplexe eine untere Grenze der Aktivierungsenergie, die zur Besetzung von emissionslöschenden Ligandenfeldzuständen führt, und damit ein Minimum für die Ligandenfeldaufspaltung abzuschätzen. Die relativ hohe Aktivierungsenergie bei beiden Komplexen von mehr als 4300 cm^{-1} wird der hohen Ligandenfeldstärke der ppy- bzw. der F-CN-ppy-Liganden zugeschrieben. Diese Liganden bieten eine Basis um die Emission durch geeignete Substitutionen weiter in Richtung tiefblau zu verschieben.

Oktaedrisch koordinierte homoleptische Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe

Die Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe Ir(biq)_3 , Ir(Fbiq)_3 und Ir(bint)_3 stellen potentielle blaue Emittier dar. Sie besitzen Liganden, die durch interne Verbrückungen eine erhöhte Rigidität aufweisen. Dadurch sollen Bindungsbrüche oder zumindest Torsionen nach einem Bindungsbruch, die zu einer effektiven Emissionslöschung führen (siehe [42, 170]), unterbunden werden. Die Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe wurden hinsichtlich ihrer photophysikalischen Eigenschaften untersucht. Im Vordergrund stand die Bestimmung der Nullfeldaufspaltungen bzw. des MLCT-Charakters der emittierenden Triplets, der individuellen Ratenkonstanten der Triplett-Unterzustände sowie des Emissions- und Löschverhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur und der Umgebung. Zudem wurden Substitutionseffekte und der Einfluss der Position der Heteroatome auf die Emissionseigenschaften analysiert.

Die niederenergetischste Emission der drei Komplexe zeigt Ir(biq)_3 . Die Blauverschiebung der Emission von Ir(Fbiq)_3 im Vergleich zu Ir(biq)_3 wird durch die Stabilisierung des HOMOs aufgrund des elektronenziehenden Substituenten am Phenyl-Ring hervorgerufen. Die bei Ir(bint)_3 gegenüber Ir(biq)_3 veränderte Position der Heteroatome bewirkt ebenfalls eine blauverschobene Emission. Die energetische Verschiebung des Emissionsmaximums fällt für Ir(bint)_3 allerdings geringer aus als für Ir(Fbiq)_3 .

Für keinen der drei Komplexe konnte eine geeignete Matrix gefunden werden, mit der hochaufgelöste Spektren erhalten werden konnten. Photophysikalische Eigenschaften wurden deshalb indirekt, vor allem über das Temperaturverhalten der Emissionslebensdauer und der Photolumineszenz-Quantenausbeute erschlossen. Das Emissionsverhalten von Ir(biq)₃ (in MeTHF, EtOH/MeOH, PMMA), Ir(Fbiq)₃ (in MeTHF) und Ir(bint)₃ (in MeTHF) wurde im Temperaturbereich von 1.5 K bis zu 370 K analysiert. Bei allen untersuchten Komplex-Matrix-Kombinationen wird die Lumineszenz unterhalb von etwa 100 K durch die Eigenschaften des emittierenden Triplets bestimmt. Die gesamte Nullfeldaufspaltung, die ein Maß für den MLCT-Charakter des emittierenden Triplets darstellt, nimmt in der Reihenfolge Ir(biq)₃, Ir(Fbiq)₃, Ir(bint)₃ ab. Hinsichtlich der Nullfeldaufspaltungsparameter und der individuellen Lebensdauern der Triplett-Untersubniveaus von Ir(biq)₃ lässt sich – anders als bei den Ir(III)-Phenylpyridinyl-Komplexen – keine signifikante Änderung durch die verschiedenen Matrizen feststellen.

Während bei tiefen Temperaturen die Emissionseigenschaften der Komplexe jeweils durch den emittierenden Triplett-Zustand bestimmt werden, treten bei höheren Temperaturen zusätzliche nicht-radiative Prozesse auf, die die Photolumineszenz-Quantenausbeute herabsetzen. Für Ir(biq)₃ in MeTHF wurde eine Aktivierungsenergie, deren Überwindung zur Besetzung von emissionslöschenden Ligandenfeldzuständen führt, von $\Delta E_Q = 2350 \text{ cm}^{-1}$ gefunden und die entsprechende Löschrates zu $k_Q^{nr} = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Der Phasenübergang fest-flüssig von MeTHF hat keinen Einfluss auf die untersuchten photophysikalischen Eigenschaften des Komplexes. Dotiert man Ir(biq)₃ in PMMA, so wird durch die rigide polymere Matrix eine energetische Stabilisierung von Ligandenfeldzuständen verhindert oder abgeschwächt. Zudem finden die Komplexe in PMMA unterschiedliche lokale Umgebungen vor, die die energetische Stabilisierung von Ligandenfeldzuständen verschieden stark beeinflussen. Dies führt zu einer energetischen Verteilung der Aktivierungsenergien ΔE_Q und der Desaktivierungsraten k_Q^{nr} des löschenden Zustands. Das Einsetzen des thermisch aktivierten Löschens bei Ir(biq)₃ wird durch die PMMA-Matrix im Vergleich zur MeTHF-Matrix zu höheren Temperaturen verschoben. Außerdem fällt die Photolumineszenz-Quantenausbeute mit zunehmender Temperatur weniger stark ab als in MeTHF. Deshalb zeigt Ir(biq)₃ in PMMA bei Umgebungstemperatur eine Quantenausbeute von 52 % im Vergleich zu 10 % in MeTHF-Lösung. Dieses Phänomen tritt ebenfalls bei Ir(Fbiq)₃ und Ir(bint)₃ auf.

Das Emissionsverhalten von Ir(biq)₃ in EtOH/MeOH und Ir(Fbiq)₃ bzw. Ir(bint)₃ in MeTHF wird entscheidend vom Aggregatzustand der Matrizen beeinflusst. Bei diesen Komplex-Matrix-Kombinationen treten beim Phasenübergang fest-flüssig deutliche

Änderungen der radiativen sowie der nicht-radiativen Raten auf, die Photolumineszenz-Quantenausbeuten nehmen teilweise sprunghaft ab. Dieses Verhalten kann nicht allein wie oben durch eine thermisch aktivierte Besetzung von Ligandenfeldzuständen erklärt werden. Hingegen wird angenommen, dass durch das Erweichen und Schmelzen der Matrix und der damit verbundenen höheren Freiheitsgrade der dotierten Komplexe eine deutliche Geometrieänderung zwischen Grund- und angeregtem Zustand stattfinden kann. Diese Verzerrung führt zu reduzierten radiativen Raten und zu einer Steigerung der nicht-radiativen Raten. Eine genauere Identifikation der Vorgänge beim Phasenübergang und bei weiterer Temperaturerhöhung wurde nicht weiterverfolgt.

Die Liganden der Ir(III)-Benzimidazo-Komplexe sind, abgesehen von den Substituenten, strukturell ähnlich. Deshalb kann angenommen werden, dass die Ligandenfeldstärken in etwa gleich groß sind. Für Ir(biq)₃ in MeTHF konnte gezeigt werden, dass die Aktivierungsenergie, die zur Besetzung von löschenden dd*-Zuständen führt, lediglich $\Delta E_Q = 2350 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. Die Aktivierungsenergie kann durch die Verwendung einer festen PMMA-Matrix erhöht werden, jedoch nicht so weit, dass eine thermische Besetzung von Ligandenfeldzuständen bei Umgebungstemperatur unterbunden werden kann. Das thermisch aktivierte Löschen über dd*-Zustände führt zu einem temperaturabhängigen Verlauf der Emissionsquantenausbeuten. Tritt dieses Verhalten im Betriebtemperaturbereich einer OLED auf, so führt dies unter anderem zu temperaturabhängigen Farbverschiebungen bei Displays und Beleuchtungselementen. Die Ligandenfeldstärken der Benzimidazo-Liganden sind für blau emittierende Komplexe als zu niedrig zu werten. Allerdings kann durch eine Steigerung der Rigidität eines Komplexes bzw. der Komplexumgebung, beispielsweise durch eine geeignete Matrix, die Aktivierungsenergie möglicherweise erhöht werden.

Quasi-planar koordinierte Pt(II)-Komplexe mit vierzähligen Liganden

Die Komplexe Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) gehen aus Pt(ppy)₂ durch eine Verbrückung der ppy-Liganden hervor. Die Emissionseigenschaften der Pt(II)-Komplexe verändern sich durch die Verbindung der beiden Liganden zu einem vierzähligen Liganden drastisch. Während die Emission von Pt(ppy)₂ in Lösung bei Umgebungstemperatur nahezu vollständig unterdrückt wird, zeigen Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) hohe Emissionsquantenausbeuten. Diese Steigerung kann auf eine Reduktion der nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse durch die intrinsische Versteifung der beiden Komplexe zurückgeführt werden. Die erhöhte molekulare Rigidität schränkt Molekülfreiheitsgrade ein und verhindert dadurch signifikante Verzerrungen

zwischen dem Grund- und dem angeregtem Zustand. Weiterhin behindern sperrige Substituenten an den verbrückenden Atomen sowie an den ppy-Einheiten mögliche Aggregationen und damit verbundene bimolekulare Löschprozesse. Die erhöhte intrinsische Komplexrigidität führt für Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) in Lösung bzw. dotiert in ein Polymer zu einer Photolumineszenz-Quantenausbeute von etwa 90 % bei Umgebungstemperatur. Die Quantenausbeute von Pt(ppy₂-tBu₂a) lässt sich von etwa 50 % in Lösung auf etwa 70 % durch eine extrinsische Rigiditätssteigerung mittels einer festen Polymer-Matrix erhöhen.

Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) emittiert, wie Pt(ppy)₂ bei tiefen Temperaturen, im grünen Spektralbereich. Die Emission von Pt(ppy₂-tBu₂a) ist hingegen deutlich rotverschoben. Diese Absenkung der Übergangsenergie von Pt(ppy₂-tBu₂a) konnte durch den Beitrag des verbrückenden Stickstoffatoms am HOMO begründet werden. Während das verbrückende Kohlenstoffatom an den Pyridin-Ringen der ppy-Einheiten von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) keinen signifikanten Beitrag zu den Grenzorbitalen liefert, fungiert das verbrückende Stickstoffatom bei Pt(ppy₂-tBu₂a) als Elektronendonator und destabilisiert das HOMO. Dieser Beitrag zum HOMO wirkt sich auf die elektronische Struktur des emittierenden Triplett aus. Aus quantenchemischen Rechnungen geht hervor, dass der p-Anteil des Stickstoffatoms am HOMO den d-Anteil des Zentralmetalls signifikant reduziert. Deshalb fällt der MLCT-Charakter für Pt(ppy₂-tBu₂a) geringer aus als für Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) oder Pt(ppy)₂. Der geringere MLCT-Charakter von Pt(ppy₂-tBu₂a) drückt sich in einer kleineren Nullfeldaufspaltung aus, diese ist für Pt(ppy₂-tBu₂a) nur etwa halb so groß wie für Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) oder Pt(ppy)₂.

Die elektronischen und vibronischen Strukturen von Pt(ppy₂-tBu₂a) und Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) wurden mittels hochauflösender Spektroskopie bei tiefen Temperaturen analysiert. Die rein elektronischen Übergänge zwischen den Triplett-Unterstufen und dem elektronischen Grundzustand lassen sich durch eine kombinierte Analyse der Anregungs- und Emissionsspektren eindeutig zuordnen. Eine Ausnahme bildet der Übergang aus dem Unterzustand **I** von Pt(ppy₂-tBu₂a). Dieser Übergang ist nur sehr schwach erlaubt und kann nur unter Anwendung eines äußeren Magnetfeldes beobachtet werden. Darüber hinaus wurde beim Komplex Pt(ppy₂-tBu₂a) durch die Registrierung von Anregungsspektren ein weiterer angeregter Zustand mit der zugehörigen vibronischen Struktur untersucht und als Singulett-Zustand **S**₁ identifiziert. Die Lebensdauer dieses Zustands wurde anhand des Linienprofils des rein elektronischen Übergangs zu etwa 5 ps abgeschätzt und der strahlungslosen Relaxation durch Intersystem-Crossing in den **T**₁ zugeordnet. Die Schwingungsstrukturen des angeregten **S**₁-Zustands und des elektronischen Grundzustands zeigen nahezu identische Schwin-

gungsmoden. Daraus kann geschlossen werden, dass beim elektronischen Übergang zwischen diesen Zuständen keine signifikanten Unterschiede der Kraftkonstanten auftreten.

Das Lumineszenzverhalten von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) wird im gesamten untersuchten Temperaturbereich von 1.2 K bis Umgebungstemperatur durch die Unterzustände des emittierenden Triplets bestimmt. Bei Pt(ppy₂-tBu₂a) hingegen führt die thermische Besetzung des Singulett-Zustands **S**₁ zu einer verzögerten Fluoreszenz. Die thermische Rückbesetzung des **S**₁-Zustands aus dem **T**₁ wird durch die relativ kleine Aufspaltung zwischen diesen beiden Zuständen von $\Delta E_{S_1, T_1} \approx 1400 \text{ cm}^{-1}$ ermöglicht. In den Emissionsspektren äußert sich die thermisch aktivierte Fluoreszenz durch eine zusätzliche Bande auf der hochenergetischen Seite der Spektren. Die Emission aus dem Triplett-Zustand **T**₁ dominiert jedoch selbst bei höheren Temperaturen die Gesamtemission. Aus dem Temperaturgang der radiativen Rate wurde abgeleitet, dass der Übergang aus dem Zustand **S**₁ in den elektronischen Grundzustand mit einer Ratenkonstante von $k_{S_1}^r \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$ für einen Singulett-Übergang relativ schwach erlaubt ist. Zudem tritt ein nicht näher spezifizierter thermisch aktivierter Löschprozess mit einer Aktivierungsenergie von $\Delta E_Q \approx 900 \text{ cm}^{-1}$ und einer Löschrateskonstante von $k_Q^{nr} = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ auf. Dadurch geht die Quantenausbeute von $\Phi_{PL}(150 \text{ K}) = 76 \%$ auf $\Phi_{PL}(380 \text{ K}) = 63 \%$ zurück.

Die individuellen Lebensdauern der Unterzustände der emittierenden Triplets von Pt(tBu₂-ppy₂-fluoren) und Pt(ppy₂-tBu₂a) wurden aus den Temperaturabhängigkeiten der thermalisierten Emissionslebensdauern abgeleitet. Bei beiden Komplexen ist die Lebensdauer der Unterzustände **I** verhältnismäßig lang und der zugehörige elektronische Übergang entsprechend schwach erlaubt. Aus der Analyse der Schwingungsstrukturen geht hervor, dass diese schwache Erlaubtheit zum Teil vibronisch induziert ist. Die kürzeste Lebensdauer und damit die höchste Übergangserlaubtheit zeigt bemerkenswerterweise jeweils der Triplett-Unterzustand **II** und nicht, wie bei den Ir(III)-Komplexen, das Unterniveau **III**.

Neben der thermalisierten Emission lässt sich in den Abklingkurven von Pt(ppy₂-tBu₂a) unterhalb von etwa 10 K eine kurze Komponente beobachten, die Spin-Gitter-Relaxationsprozessen zugeordnet werden kann. Die Ratenkonstante der Spin-Gitter-Relaxation zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit, die sich mit Hilfe einer Kombination aus der für die Spin-Gitter-Relaxation bekannten direkten, Orbach- und Raman-Prozesse beschreiben lässt.

Aus photophysikalischer Sicht wird für die beiden Pt-Komplexe unter anderem aufgrund ihrer hohen Photolumineszenz-Quantenausbeuten und relativ kurzen Emissions-

lebensdauern eine Eignung als Emitter in OLEDs gesehen. Erste OLED-Test wurden durchgeführt und bestätigen diese Bewertung.

Schlussbemerkungen

An OLED-Emitter werden aus photophysikalischer Sicht zwei Hauptanforderungen gestellt. Zum einen sollen sie eine hohe Emissionsquantenausbeute aufweisen, zum anderen soll die Lebensdauer des emittierenden Zustands möglichst kurz sein. In anderen Worten werden hohe radiative Raten und im Vergleich dazu vernachlässigbare nicht-radiative Desaktivierungsraten gefordert.

Es konnte gezeigt werden, dass die Rigidität eines Komplexes entscheidenden Einfluss auf die radiativen und nicht-radiativen Desaktivierungsprozesse bei Übergangsmetallkomplexen haben kann. Wird die Rigidität eines Emitters erhöht, können geometrische Verzerrungen zwischen Grund- und angeregtem Zustand, die in der Regel zu höheren nicht-radiativen Raten führen, verhindert oder abgeschwächt werden. Im Besonderen wird eine energetische Stabilisierung von emissionslöschenden Ligandenfeldzuständen unterbunden und die Huang-Rhys-Parameter werden im Vergleich zum freien oder gelösten Komplex verkleinert. Ergänzend wurde beobachtet, dass die Aktivierungsenergie, die zur Besetzung von Ligandenfeldzuständen nötig ist, mindestens 4000 cm^{-1} betragen sollte.

Geometrieänderungen beim elektronischen Übergang können sich außerdem auf das Aufspaltungsmuster der besetzten Metall-d-Orbitale auswirken und dadurch die Effizienz der Spin-Bahn-Kopplung beeinflussen. Als Folge verändern sich die radiativen Desaktivierungsraten der Unterzustände des emittierenden Triplets. Im Rahmen dieser Arbeit wurde beim Auftreten dieses Phänomens ausschließlich eine Abnahme der radiativen Ratenkonstanten festgestellt.

Im Hinblick auf OLED-Anwendungen bedeutet der Einfluss der Rigidität eines Emitters auf die photophysikalischen Eigenschaften, dass durch eine geeignete Gestaltung der Komplexstrukturen bzw. durch eine geeignete Wahl der Komplex-Matrix-Kombinationen Emissionseigenschaften wie Quantenausbeuten und Emissionslebensdauern optimiert werden können. Beispielsweise wäre eine intrinsische Erhöhung der Rigidität bei Ir(III)-Komplexen durch sechszählige Liganden denkbar.

Des Weiteren konnte eine thermisch aktivierte Fluoreszenz nachgewiesen werden, die entsprechende Emissionsbande ist jedoch aufgrund der niedrigen radiativen Ratenkonstante des Singulett-Übergangs vergleichsweise intensitätsschwach. Eine verzögerte Fluoreszenz ist bezüglich OLED-Anwendungen dahingehend interessant, da durch einen

thermisch besetzbaren Singulett-Zustand die thermalisierte radiative Rate erhöht werden kann. Dieses OLED-Konzept ist unter dem Namen Singulett-Harvesting bekannt. [128, 361, 367, 368] Allerdings besteht weiterer Klärungsbedarf inwiefern der Singulett-Triplett-Abstand und die radiative Desaktivierungsrate eines thermisch rückbesetzbaren Singulett-Zustands bei Übergangsmetallkomplexen beeinflusst und für OLED-Anwendungen optimiert werden können.

Literaturverzeichnis

- [1] Hase, E. *VDI nachrichten* **Sept. 2006**, Nr.37, S.9.
- [2] Högler, M. *Süddeutsche Zeitung* vom 17. Sept. 2011, S. V3/15.
- [3] Hochreiter, C. *Neumarkter Nachrichten* vom 31. Aug. 2011, S. 3.
- [4] <http://nanomarkets.net/news/article/> abgerufen am 24. Sept. 2011.
- [5] *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [6] *Organic Light-Emitting Devices*; Müllen, K., Scherf, U., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [7] *Organic Light-Emitting Devices. A Survey*; Shinar, J., Ed.; Springer, New York, 2004.
- [8] Forrest, S. R. *Nature* **2004**, 428, 911–918.
- [9] Baldo, M. A.; O'Brien, D. F.; You, Y.; Shoustikov, A.; Sibley, S.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Nature* **1998**, 395, 151–154.
- [10] Baldo, M. A.; Lamansky, S.; Burrows, P. E.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 75, 4–6.
- [11] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 904–906.
- [12] Lo, K. K.-W.; Louie, M.-W.; Zhang, K. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 2603–2622.
- [13] Borisov, S.; Vasylevska, A.; Krause, C.; Wolfbeis, O. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 1536–1542.

- [14] Mak, C. S. K.; Pentlehner, D. T. V.; Stich, M.; Wolfbeis, O. S.; Chan, W. K.; Yersin, H. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2173–2175.
- [15] Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Thompson, M. E.; Hernandez, B.; Gao, R.; Hunt, P. L.; Selke, M. *Dalton Trans.* **2007**, *2007*, 3763–3770.
- [16] Horst,; Hennig, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 101–123.
- [17] Zeitler, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789.
- [18] Losse, S.; Vos, J. G.; Rau, S. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2492–2504.
- [19] Botchway, S. W.; Charnley, M.; Haycock, J. W.; Parker, A. W.; Rochester, D. L.; Weinstein, J. A.; Williams, J. A. G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 16071–16076.
- [20] Lo, K. K.-W.; Hui, W.-K.; Chung, C.-K.; Tsang, K. H.-K.; Ng, D. C.-M.; Zhu, N.; Cheung, K.-K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1434–1450.
- [21] Kuciauskas, D.; Freund, M. S.; Gray, H. B.; Winkler, J. R.; Lewis, N. S. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 392–403.
- [22] O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353*, 737–740.
- [23] Xu, Z.; Hu, B.; Howe, J. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 043909.
- [24] Pope, M.; Kallmann, H. P.; Magnante, P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2042–2043.
- [25] Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229–231.
- [26] Vincett, P.; Barlow, W.; Hann, R.; Roberts, G. *Thin Solid Films* **1982**, *94*, 171–183.
- [27] Tang, C. W.; VanSlyke, S. A. *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [28] Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [29] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; Holmes, A. B.; Burroughes, J. H.; Marks, R. N.; Taliani, C.; Bradley, D. D. C.; Santos, D. A. D.; Bredas, J. L.; Logdlund, M.; Salaneck, W. R. *Nature* **1999**, *397*, 121–128.
- [30] Kim, H.; Piqué, A.; Horwitz, J. S.; Mattoussi, H.; Murata, H.; Kafafi, Z. H.; Chrisey, D. B. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 3444–3446.

-
- [31] Shinar, J.; Savvateev, V. In *Organic Light-Emitting Devices. A Survey*; Shinar, J., Ed.; Springer, New Nork, 2004; pp 1–41.
- [32] *Semiconducting Polymers*; Hadziioannou, G., van Hutten, P. F., Eds.; Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [33] Yersin, H. *Top. Curr. Chem.* **2004**, *241*, 1–26.
- [34] Hertel, D.; Müller, C. D.; Meerholz, K. *Chem. unserer Zeit* **2005**, *39*, 336–347.
- [35] Geffroy, B.; le Roy, P.; Prat, C. *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- [36] Saxena, K.; Jain, V.; Mehta, D. S. *Opt. Mater.* **2009**, *32*, 221–233.
- [37] Tsutsui, T. In *Organic Electroluminescence*; Kafafi, Z. H., Ed.; Taylor & Francis, Boca Raton, 2005; p 1.
- [38] Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. In *Organic Electroluminescence*; Kafafi, Z. H., Ed.; Taylor & Francis, Boca Raton, 2005; p 267.
- [39] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048–5051.
- [40] Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*; University Science Books, Sausalito, California, 1991.
- [41] Hofbeck, T.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290–9299.
- [42] Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A. B.; Oxgaard, J.; Goddard, W. A.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9813–9822.
- [43] Endo, A.; Suzuki, K.; Yoshihara, T.; Tobita, S.; Yahiro, M.; Adachi, C. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *460*, 155–157.
- [44] Reineke, S.; Schwartz, G.; Walzer, K.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 123508.
- [45] Giebink, N. C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 235215.
- [46] Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 125328.
- [47] Baldo, M. A.; Adachi, C.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10967–10977.
- [48] Hertel, D.; Meerholz, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12075–12080.
- [49] Köhler, A.; Bässler, H. *Mater. Sci. Eng. R* **2009**, *66*, 71–109.

- [50] Tanaka, D.; Sasabe, H.; Li, Y.-J.; Su, S.-J.; Takeda, T.; Kido, J. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2007**, *46*, L10–L12.
- [51] *Physics of Organic Semiconductors*; Brütting, W., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [52] Nowy, S.; Krummacher, B. C.; Frischeisen, J.; Reinke, N. A.; Brütting, W. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 123109.
- [53] Kim, J.-S.; Ho, P. K. H.; Greenham, N. C.; Friend, R. H. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 1073–1081.
- [54] Madigan, C. F.; Lu, M.-H.; Sturm, J. C. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 1650–1652.
- [55] Möller, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2002**, *91*, 3324–3327.
- [56] Wei, M.-K.; Su, I.-L. *Opt. Express* **2004**, *12*, 5777–5782.
- [57] Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lüssem, B.; Leo, K. *Nature* **2009**, *459*, 234–238.
- [58] Meerheim, R.; Furno, M.; Hofmann, S.; Lüssem, B.; Leo, K. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 253305.
- [59] Krummacher, B. C.; Nowy, S.; Frischeisen, J.; Klein, M.; Brütting, W. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 478–485.
- [60] Tsutsui, T.; Yahiro, M.; Yokogawa, H.; Kawano, K.; Yokoyama, M. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1149–1152.
- [61] Nakamura, T.; Tsutsumi, N.; Juni, N.; Fujii, H. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 054505.
- [62] Sun, Y.; Forrest, S. R. *Nat. Photonics* **2008**, *2*, 483–487.
- [63] Hung, L. S.; Tang, C. W.; Mason, M. G. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *70*, 152–154.
- [64] Shaheen, S. E.; Jabbour, G. E.; Morrell, M. M.; Kawabe, Y.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Nabor, M.-F.; Schlaf, R.; Mash, E. A.; Armstrong, N. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 2324–2327.
- [65] Heil, H.; Steiger, J.; Karg, S.; Gastel, M.; Ortner, H.; von Seggern, H.; el, M. S. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 420–424.

-
- [66] Cao, Y.; Yu, G.; Zhang, C.; Menon, R.; Heeger, A. J. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 171–174.
- [67] Kawamura, Y.; Yanagida, S.; Forrest, S. R. *J. Appl. Phys.* **2002**, *92*, 87–93.
- [68] Walzer, K.; Maennig, B.; Pfeiffer, M.; Leo, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1233–1271.
- [69] Forrest, S.; Bradley, D.; Thompson, M. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1043–1048.
- [70] Tsutsui, T.; Yamamoto, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, *38*, 2799–2803.
- [71] Baldo, M. A.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 10958–10966.
- [72] Holmes, R. J.; Forrest, S. R.; Tung, Y.-J.; Kwong, R. C.; Brown, J. J.; Garon, S.; Thompson, M. E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 2422–2424.
- [73] Tsuboi, T.; Murayama, H.; Penzkofer, A. *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **2005**, *81*, 93–99.
- [74] Lamansky, S.; Kwong, R. C.; Nugent, M.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E. *Org. Electron.* **2001**, *2*, 53–62.
- [75] Gong, X.; Ma, W.; Ostrowski, J.; Bazan, G.; Moses, D.; Heeger, A. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 615–619.
- [76] Yersin, H.; Finkenzeller, W. J. In *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*; Yersin, H., Ed.; Wiley-VCH, Weinheim, 2008; pp 1–97.
- [77] Yersin, H. *Proc. of SPIE* **2003**, *5214*, 124.
- [78] Lane, P. A.; Palilis, L. C.; O'Brien, D. F.; Giebeler, C.; Cadby, A. J.; Lidzey, D. G.; Campbell, A. J.; Blau, W.; Bradley, D. D. C. *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 235206.
- [79] Salmeron Molina, M.; Barrales-Rienda, J. M.; Riande, E.; Saiz, E. *Macromolecules* **1984**, *17*, 2728–2731.
- [80] Kim, J.-Y.; Kim, M.; Choi, J.-H. *Synth. Met.* **2003**, *139*, 565–568.
- [81] Kalinowski, J. In *Organic Electroluminescence*; Kafafi, Z. H., Ed.; Taylor & Francis, Boca Raton, 2005; p 23.
- [82] Baldo, M.; Segal, M. *phys. stat. sol. (a)* **2004**, *201*, 1205–1214.

- [83] Reufer, M.; Walter, M. J.; Lagoudakis, P. G.; Hummel, A. B.; Kolb, J. S.; Roskos, H. G.; Scherf, U.; Lupton, J. M. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 340–346.
- [84] Baldo, M. A.; O’Brien, D. F.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422–14428.
- [85] Yersin, H. In *Organic Light-Emitting Materials and Devices VII*; Kafafi, Z. H., Lane, P. A., Eds.; Proceedings of SPIE, 2004; Vol. 5214, pp 124–132.
- [86] Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [87] Ruseckas, A.; Gulbinas, V.; Sundström, V.; Undzenas, A.; Valkunas, L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 7365–7370.
- [88] Hedley, G. J.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *450*, 292–296.
- [89] Yersin, H.; Donges, D. *Top. Curr. Chem.* **2001**, *214*, 81–186.
- [90] Lu, M.-H.; Weaver, M. S.; Zhou, T. X.; Rothman, M.; Kwong, R. C.; Hack, M.; Brown, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *81*, 3921–3923.
- [91] Chen, C.-W.; Hsieh, P.-Y.; Chiang, H.-H.; Lin, C.-L.; Wu, H.-M.; Wu, C.-C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 5127–5129.
- [92] Peng, H.; Sun, J.; Zhu, X.; Yu, X.; Wong, M.; Kwok, H.-S. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 073517.
- [93] Kim, J. S.; Granström, M.; Friend, R. H.; Johansson, N.; Salaneck, W. R.; Daik, R.; Feast, W. J.; Cacialli, F. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6859–6870.
- [94] Zhou, Y.; Yuan, Y.; Lian, J.; Zhang, J.; Pang, H.; Cao, L.; Zhou, X. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *427*, 394–398.
- [95] Kim, W. H.; Mäkinen, A. J.; Nikolov, N.; Shashidhar, R.; Kim, H.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3844–3846.
- [96] Mäkinen, A. J.; Hill, I. G.; Shashidhar, R.; Nikolov, N.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 557–559.
- [97] Granlund, T.; Pettersson, L. A. A.; Inganäs, O. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5897–5902.

-
- [98] <http://www.technologiemetalle.org/indium.php>.
- [99] Fehse, K.; Schwartz, G.; Walzer, K.; Leo, K. *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 124509.
- [100] Fehse, K.; Walzer, K.; Leo, K.; Lövenich, W.; Elschner, A. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 441–444.
- [101] Chen, S.-F.; Wang, C.-W. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 765–767.
- [102] D’Andrade, B. W.; Brown, J. J. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 192908.
- [103] Shen, Y.; Jacobs, D. B.; Malliaras, G. G.; Koley, G.; Spencer, M. G.; Ioannidis, A. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1234–1238.
- [104] Jakobsson, F.; Crispin, X.; Lindell, L.; Kanciurzevska, A.; Fahlman, M.; Salaneck, W.; Berggren, M. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *433*, 110–114.
- [105] Jabbour, G. E.; Kawabe, Y.; Shaheen, S. E.; Wang, J. F.; Morrell, M. M.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1762–1764.
- [106] Schlaf, R.; Parkinson, B. A.; Lee, P. A.; Nebesny, K. W.; Jabbour, G.; Kippelen, B.; Peyghambarian, N.; Armstrong, N. R. *J. Appl. Phys.* **1998**, *84*, 6729–6736.
- [107] Jabbour, G. E.; Kippelen, B.; Armstrong, N. R.; Peyghambarian, N. *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *73*, 1185–1187.
- [108] Wang, Y.-F.; Chen, T.-M.; Okada, K.; Uekawa, M.; Nakaya, T.; Kitamura, M.; Inoue, H. *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 2032–2040.
- [109] Borsenberger, P. M.; Fitzgerald, J. J. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4815–4819.
- [110] Adachi, C.; Baldo, M. A.; Forrest, S. R.; Lamansky, S.; Thompson, M. E.; Kwong, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 1622–1624.
- [111] Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Murphy, D.; Abdel-Razzaq, F.; Lee, H. E.; Adachi, C.; Burrows, P. E.; Forrest, S. R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4304–4312.
- [112] Adamovich, V. I.; Cordero, S. R.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Thompson, M. E.; D’Andrade, B. W.; Forrest, S. R. *Org. Electron.* **2003**, *4*, 77–87, High Efficiency Light Emitters.

- [113] Kappaun, S.; Slugovc, C.; List, E. J. W. *Int. J. Mol. Sci.* **2008**, *9*, 1527–1547.
- [114] Lo, S.-C.; Male, N.; Markham, J.; Magennis, S.; Burn, P.; Salata, O.; Samuel, I. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 975–979.
- [115] Thesen, M. W.; Krueger, H.; Janietz, S.; Wedel, A.; Graf, M. *J. Polym. Sci. A* **2010**, *48*, 389–402.
- [116] Markham, J. P. J.; Lo, S. C.; Magennis, S. W.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 2645–2647.
- [117] Burn, P. L.; Lo, S. C.; Samuel, I. D. W. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1675–1688.
- [118] Zhou, G.; Wong, W.-Y.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1149–1151.
- [119] Liang, B.; Wang, L.; Xu, Y.; Shi, H.; Cao, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 3580–3589.
- [120] Furuta, P. T.; Deng, L.; Garon, S.; Thompson, M. E.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15388–15389.
- [121] Holder, E.; Marin, V.; Kozodaev, D.; Meier, M. A. R.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 989–997.
- [122] Carlise, J. R.; Wang, X.-Y.; Weck, M. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9000–9008.
- [123] Marin, V.; Holder, E.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 618–635.
- [124] Shunmugam, R.; Tew, G. N. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1355–1362.
- [125] Schütz, C.; Höfer, B.; Jaiser, F.; Krueger, H.; Thesen, M.; Janietz, S.; Köhler, A. *phys. stat. sol. (b)* **2008**, *245*, 810–813.
- [126] Suzuki, M.; Tokito, S.; Sato, F.; Igarashi, T.; Kondo, K.; Koyama, T.; Yamaguchi, T. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 103507.
- [127] Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 193–235.
- [128] Yersin, H.; Rausch, A. F.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Fischer, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.

- [129] McGlynn, S. P.; Azumi, T.; Kinoshita, M. *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*; Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1969.
- [130] Vogler, A. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *54*, L273–L274.
- [131] Donges, D.; Nagle, J. K.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3040–3048.
- [132] Han, X.; Wu, L.-Z.; Si, G.; Pan, J.; Yang, Q.-Z.; Zhang, L.-P.; Tung, C.-H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1231–1239.
- [133] Wang, Y.; Hauser, B. T.; Rooney, M. M.; Burton, R. D.; Schanze, K. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5675–5683.
- [134] Schläfer, H. L.; Gliemann, G. *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*; Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main, 1967.
- [135] Ballhausen, C. J. *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes*; McGraw-Hill, New York, 1979.
- [136] Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; Langford, C. H. *Anorganische Chemie*; Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1997.
- [137] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloë, F. *Quantenmechanik, Teil 2*; de Gruyter, Berlin, New York, 1999.
- [138] Yagi, M.; Schlyer, B. D.; Maki, A. H. *Chem. Phys.* **1991**, *157*, 209–216.
- [139] Miki, H.; Azumi, T. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6059–6062.
- [140] Azumi, T.; Miki, H. *Top. Curr. Chem.* **1997**, *191*, 1–40.
- [141] Rausch, A. F.; Homeier, H. H. H.; Djurovich, P. I.; Thompson, M. E.; Yersin, H. In *Organic Light Emitting Materials and Devices XI*; Kafafi, Z. H., So, F., Eds.; 2007; Vol. 6655, p 66550F.
- [142] Miki, H.; Shimada, M.; Azumi, T.; Brozik, J. A.; Crosby, G. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11175–11179.
- [143] Yersin, H.; Humbs, W.; Strasser, J. *Top. Curr. Chem.* **1997**, *191*, 153–249.
- [144] Yersin, H.; Humbs, W.; Strasser, J. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *159*, 325–358.
- [145] Figgis, B. N.; Hitchman, M. A. *Ligand field theory and its applications*; Wiley-VCH, New York, 2000.

- [146] Ceulemans, A.; Vanquickenborne, L. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2238–2241.
- [147] Kober, E. M.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3967–3977.
- [148] Daul, C.; Baerends, E. J.; Vernooijs, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3538–3543.
- [149] Ziegler, T.; Nagle, J. K.; Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5631–5635.
- [150] Wagenknecht, P. S.; Ford, P. C. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616.
- [151] Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4803–4810.
- [152] Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1095–1098.
- [153] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; von Zelewsky, A. *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [154] Van Houten, J.; Watts, R. J. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3381–3385.
- [155] Islam, A.; Ikeda, N.; Nozaki, K.; Okamoto, Y.; Gholamkhass, B.; Yoshimura, A.; Ohno, T. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 355–363.
- [156] Barigelletti, F.; Sandrini, D.; Maestri, M.; Balzani, V.; Von Zelewsky, A.; Chas-sot, L.; Jolliet, P.; Maeder, U. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3644–3647.
- [157] Meyer, T. J. *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 1193–1206.
- [158] Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5583–5590.
- [159] Maestri, M.; Armaroli, N.; Balzani, V.; Constable, E. C.; Thompson, A. M. W. C. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2759–2767.
- [160] Flamigni, L.; Barbieri, A.; Sabatini, C.; Ventura, B.; Barigelletti, F. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 143–203.
- [161] Wilson, R. B.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4085–4095.
- [162] Hakamata, K.; Urushiyama, A.; Kupka, H. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1983–1988.
- [163] Williams, J. *Top. Curr. Chem.* **2007**, *281*, 205–268.

-
- [164] Yang, L.; Okuda, F.; Kobayashi, K.; Nozaki, K.; Tanabe, Y.; Ishii, Y.; Haga, M.-a. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7154–7165.
- [165] Yang, C.-H.; Li, S.-W.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Yeh, Y.-S.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Wang, C.-H.; Shu, C.-F. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7770–7780.
- [166] Maruszewski, K.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2002–2006.
- [167] Allen, G. H.; White, R. P.; Rillema, D. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2613–2620.
- [168] Szulbinski, W. S.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 859–864.
- [169] Lumpkin, R. S.; Kober, E. M.; Worl, L. A.; Murtaza, Z.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 239–243.
- [170] Treboux, G.; Mizukami, J.; Yabe, M.; Nakamura, S. *Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1344–1345.
- [171] Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2444–2453.
- [172] Sajoto, T.; Djurovich, P. I.; Tamayo, A.; Yousufuddin, M.; Bau, R.; Thompson, M. E.; Holmes, R. J.; Forrest, S. R. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7992–8003.
- [173] Haneder, S.; Da Como, E.; Feldmann, J.; Lupton, J. M.; Lennartz, C.; Erk, P.; Fuchs, E.; Molt, O.; Münster, I.; Schildknecht, C.; Wagenblast, G. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3325–3330.
- [174] Chang, C.-F.; Cheng, Y.-M.; Chi, Y.; Chiu, Y.-C.; Lin, C.-C.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Chen, C.-C.; Chang, C.-H.; Wu, C.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4542–4545.
- [175] Finkenzeller, W. J.; Stöbel, P.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *397*, 289–295.
- [176] Williams, J. A. G.; Beeby, A.; Davies, E. S.; Weinstein, J. A.; Wilson, C. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8609–8611.
- [177] Farley, S. J.; Rochester, D. L.; Thompson, A. L.; Howard, J. A. K.; Williams, J. A. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9690–9703.
- [178] Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 11407–11414.

- [179] Vezzu, D. A. K.; Deaton, J. C.; Jones, J. S.; Bartolotti, L.; Harris, C. F.; Marchetti, A. P.; Kondakova, M.; Pike, R. D.; Huo, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5107–5119.
- [180] Ravindranathan, D.; Vezzu, D. A. K.; Bartolotti, L.; Boyle, P. D.; Huo, S. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 8922–8928.
- [181] Che, C.-M.; Kwok, C.-C.; Lai, S.-W.; Rausch, A. F.; Finkenzeller, W. J.; Zhu, N.; Yersin, H. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 233–247.
- [182] Danielson, E.; Lumpkin, R. S.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1305–1306.
- [183] Maruszewski, K.; Strommen, D. P.; Kincaid, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8345–8350.
- [184] Thompson, D. W.; Fleming, C. N.; Myron, B. D.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6930–6941.
- [185] Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Fischer, T. DE 10 2010 005 463.1, 2010.
- [186] Yersin, H.; Czerwieniec, R.; Monkowius, U. DE 10 2010 031 803.1, 2010.
- [187] Stufkens, D. J.; Vlcek, A. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 127–179.
- [188] Robinson, G. W.; Frosch, R. P. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1187–1203.
- [189] Siebrand, W. *J. Chem. Phys.* **1967**, *46*, 440–447.
- [190] Englman, R.; Jortner, J. *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- [191] Freed, K. F.; Jortner, J. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6272–6291.
- [192] Whittle, C. E.; Weinstein, J. A.; George, M. W.; Schanze, K. S. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4053–4062.
- [193] Kober, E. M.; Caspar, J. V.; Lumpkin, R. S.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3722–3734.
- [194] Treadway, J. A.; Loeb, B.; Lopez, R.; Anderson, P. A.; Keene, F. R.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2242–2246.
- [195] Caspar, J. V.; Kober, E. M.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 630–632.
- [196] Caspar, J. V.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 952–957.

-
- [197] Sacksteder, L.; Zipp, A. P.; Brown, E. A.; Streich, J.; Demas, J. N.; DeGraff, B. A. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4335–4340.
- [198] Baiano, J. A.; Kessler, R. J.; Lumpkin, R. S.; Munley, M. J.; Murphy, W. R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17680–17690.
- [199] Fleeman, W. L.; Connick, W. B. *Comments Inorg. Chem.* **2002**, *23*, 205–230.
- [200] Lai, S.-W.; Chan, M. C.-W.; Cheung, T.-C.; Peng, S.-M.; Che, C.-M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4046–4055.
- [201] Connick, W. B.; Marsh, R. E.; Schaefer, W. P.; Gray, H. B. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 913–922.
- [202] Demas, J. N.; Harris, E. W.; McBride, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3547–3551.
- [203] Schweitzer, C.; Schmidt, R. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685–1758.
- [204] Fischer, G. *Vibronic Coupling*; Academic Press, London, 1984.
- [205] Denning, R. G. *Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [206] Braun, D.; Hensler, G.; Gallhuber, E.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1067–1073.
- [207] Yersin, H.; Huber, P.; Wiedenhofer, H. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 35–42.
- [208] Wiedenhofer, H.; Schützenmeier, S.; von Zelewsky, A.; Yersin, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13385–13391.
- [209] Herzberg, G.; Teller, E. *Z. Phys. Chem.* **1933**, *B21*, 410.
- [210] Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 354–365.
- [211] Mataga, N.; Kubota, T. *Molecular Interactions and Electronic Spectra*; Marcel Dekker, New York, 1970.
- [212] Van Vleck, J. H. *Phys. Rev.* **1940**, *57*, 426–447.
- [213] Walker, M. B. *Phys. Rev.* **1967**, *162*, 199–208.
- [214] Scott, P. L.; Jeffries, C. D. *Phys. Rev.* **1962**, *127*, 32–51.

- [215] Abragam, A.; Bleaney, B. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*; Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [216] Henderson, B.; Imbusch, G. F. *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*; Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [217] Orbach, R. *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, *264*, 458.
- [218] Orbach, R. *Proc. Roy. Soc. A* **1961**, *264*, 485.
- [219] Orbach, R.; Blume, M. *Phys. Rev. Lett.* **1962**, *8*, 478–480.
- [220] Schmidt, J. *Relaxation Processes in Molecular Excited States*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1989.
- [221] Yersin, H.; Strasser, J. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 331–364.
- [222] Strasser, J.; Homeier, H. H. H.; Yersin, H. *Chem. Phys.* **2000**, *255*, 301–316.
- [223] Homeier, H. H. H.; Strasser, J.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *316*, 280–284.
- [224] Straßer, J. *Dissertation*, Universität Regensburg, 1999.
- [225] Finn, C. B. P.; Orbach, R.; Wolf, W. P. *Proc. Phys. Soc.* **1961**, *77*, 261.
- [226] Manenkov, A. A.; Orbach, R. *Spin-Lattice-Relaxation in Ionic Solids*; Harper & Row, New York, 1966.
- [227] Walker, M. B. *Can. J. Phys.* **1968**, *46*, 1347–1353.
- [228] Hofbeck, T. *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2007.
- [229] Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 46–51.
- [230] Harrigan, R. W.; Crosby, G. A. *J. Chem. Phys.* **1973**, *59*, 3468–3476.
- [231] Hager, G. D.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7031–7037.
- [232] Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *221*, 426–430.
- [233] Striplin, D. R.; Crosby, G. A. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 163–175.
- [234] Shpol'skii, E. V. *Sov. Phys. Usp.* **1960**, *3*, 372.
- [235] Vo-Dinh, N. H., T. and Velthorst; Moore, D. S.; Schrader, B. *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 1435–1450.

- [236] Schützenmeier, S. *Dissertation*, Universität Regensburg, 1992.
- [237] Richards, J. L.; Rice, S. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 2014–2023.
- [238] Merle, A. M.; Lamotte, M.; Risemberg, S.; Hauw, C.; Gaultier, J.; Grivet, J. P. *Chem. Phys.* **1977**, *22*, 207–214.
- [239] Jansen, G.; Noort, M.; van Dijk, N.; van der Waals, J. H. *Mol. Phys.* **1980**, *39*, 865–880.
- [240] Lamotte, M.; Merle, A. M.; Joussot-Dubien, J.; Dupuy, F. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *35*, 410–416.
- [241] Wiedenhofer, H. *Dissertation*, Universität Regensburg, 1994.
- [242] Leach, S. *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 457–480.
- [243] Pfister, C. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 171–180.
- [244] Pfister, C. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 181–190.
- [245] Lamotte, M.; Joussot-Dubien, J. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 1892–1898.
- [246] Yersin, H.; Schützenmeier, S.; Wiedenhofer, H.; von Zelewsky, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13496–13499.
- [247] Yersin, H.; Donges, D.; Nagle, J. K.; Sitters, R.; Glasbeek, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 770–777.
- [248] Yersin, H.; Donges, D.; Humbs, W.; Strasser, J.; Sitters, R.; Glasbeek, M. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4915–4922.
- [249] Finkenzeller, W. J.; Hofbeck, T.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5076–5083.
- [250] Finkenzeller, W. J. *Dissertation*, Universität Regensburg, 2008.
- [251] Fischer, T.; Czerwieniec, R.; Hofbeck, T.; Osminina, M. M.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *486*, 53–59.
- [252] Rausch, A. F.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1928–1937.
- [253] Pentlehner, D. *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, 2006.

- [254] Abe, T.; Miyazawa, A.; Konno, H.; Kawanishi, Y. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *491*, 199–202.
- [255] Tamayo, A. B.; Alleyne, B. D.; Djurovich, P. I.; Lamansky, S.; Tsyba, I.; Ho, N. N.; Bau, R.; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377–7387.
- [256] Ide, N.; Matsusue, N.; Kobayashi, T.; Naito, H. *Thin Solid Films* **2006**, *509*, 164–167.
- [257] Bruce, D.; Richter, M. M. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 1340–1342.
- [258] Goushi, K.; Kawamura, Y.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, L937–L939.
- [259] Finkenzeller, W. J.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *377*, 299–305.
- [260] Kawamura, Y.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 017404.
- [261] Koide, Y.; Takahashi, S.; Vacha, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10990–10991.
- [262] Hay, P. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 1634–1641.
- [263] Nozaki, K. *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 101–112.
- [264] Jansson, E.; Minaev, B.; Schrader, S.; Ågren, H. *Chem. Phys.* **2007**, *333*, 157–167.
- [265] Adachi, C.; Kwong, R.; Forrest, S. R. *Org. Electron.* **2001**, *2*, 37–43.
- [266] Berger, R. J. F.; Stammer, H.-G.; Neumann, B.; Mitzel, N. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1613–1617.
- [267] He, G.; Pfeiffer, M.; Leo, K.; Hofmann, M.; Birnstock, J.; Pudzich, R.; Salbeck, J. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 3911–3913.
- [268] Divayana, Y.; Sun, X. W. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 67–73.
- [269] Schwartz, G.; Pfeiffer, M.; Reineke, S.; Walzer, K.; Leo, K. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3672–3676.
- [270] Pfeiffer, M.; Forrest, S. R.; Leo, K.; Thompson, M. E. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1633–1636.

- [271] Birnstock, J.; Lux, A.; Ammann, M.; Wellmann, P.; Hofmann, M.; Stübinger, T. *SID 06 DIGEST* **2006**, 1866–1869.
- [272] Colombo, M. G.; Brunold, T. C.; Riedener, T.; Güdel, H. U.; Fortsch, M.; Buerger, H. B. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545–550.
- [273] Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; Chassot, L.; Jolliet, P.; von Zelewsky, A. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *122*, 375–379.
- [274] Rebane, K. K. In *Zero-Phonon Lines in Spectral Hole Burning and Photochemistry*; Sild, O., Haller, K., Eds.; Springer, Berlin, 1988.
- [275] Bauer, R.; Finkenzeller, W. J.; Bogner, U.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 641–648.
- [276] Czerwieniec, R.; Finkenzeller, W. J.; Hofbeck, T.; Starukhin, A.; Wedel, A.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468*, 205–210.
- [277] Braun, D.; Gallhuber, E.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *171*, 122–126.
- [278] Dijk, N. V.; Noort, M.; Voelker, S.; Canters, G. W.; van der Waals, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 415–423.
- [279] Chen, W.-H.; Rieckhoff, K. E.; Voigt, E.-M. *Chem. Phys.* **1985**, *95*, 123–133.
- [280] Gallhuber, E.; Hensler, G.; Yersin, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4818–4822.
- [281] Yersin, H.; Kratzer, C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 365–372.
- [282] Rausch, A. F.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 261–265.
- [283] Azumi, T.; O'Donnell, C. M.; McGlynn, S. P. *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2735–2742.
- [284] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed.; Lide, D. R., Ed.; CRC Press, Boca Raton, 2002.
- [285] Yersin, H.; Strasser, J. *J. Lumin.* **1997**, *72-74*, 462–463.
- [286] Strasser, J.; Donges, D.; Humbs, W.; Kulikova, M. V.; Balashev, K. P.; Yersin, H. *J. Lumin.* **1998**, *76-77*, 611–614.
- [287] Finkenzeller, W. J.; Thompson, M. E.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444*, 273–279.

- [288] *Handbook of Fine Chemicals*; Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri, 2008.
- [289] Tang, K.-C.; Liu, K. L.; Chen, I.-C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 437–441.
- [290] Hager, G. D.; Watts, R. J.; Crosby, G. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7037–7042.
- [291] Brooks, J.; Babayan, Y.; Lamansky, S.; Djurovich, P. I.; Tsyba, I.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3055–3066.
- [292] Li, J.; Djurovich, P. I.; Alleyne, B. D.; Yousufuddin, M.; Ho, N. N.; Thomas, J. C.; Peters, J. C.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1713–1727.
- [293] Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Plenum Press, New York, 1983.
- [294] Namdas, E. B.; Ruseckas, A.; Samuel, I. D. W.; Lo, S.-C.; Burn, P. L. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 1570–1577.
- [295] De Angelis, F.; Fantacci, S.; Evans, N.; Klein, C.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J.-E.; Kalyanasundaram, K.; Bolink, H. J.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5989–6001.
- [296] Zhou, G.; Ho, C.-L.; Wong, W.-Y.; Wang, Q.; Ma, D.; Wang, L.; Lin, Z.; Marder, T. B.; Beeby, A. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 499–511.
- [297] Rausch, A. F. *Dissertation*, Universität Regensburg, 2011.
- [298] Chi, Y.; Chou, P.-T. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638–655.
- [299] Chang, S.-Y.; Kavitha, J.; Hung, J.-Y.; Chi, Y.; Cheng, Y.-M.; Li, E. Y.; Chou, P.-T.; Lee, G.-H.; Carty, A. J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7064–7074.
- [300] Hwang, K.-C.; Chen, J.-L.; Chi, Y.; Lin, C.-W.; Cheng, Y.-M.; Lee, G.-H.; Chou, P.-T.; Lin, S.-Y.; Shu, C.-F. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3307–3317, PMID: 18327896.
- [301] Yersin, H.; Humbs, W. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5820–5831.
- [302] Bhuiyan, A. A.; Kincaid, J. R. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2525–2530.
- [303] Adachi, C.; Kwong, R. C.; Djurovich, P.; Adamovich, V.; Baldo, M. A.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 2082–2084.

-
- [304] Kawamura, Y.; Goushi, K.; Brooks, J.; Brown, J. J.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 071104.
- [305] Ragni, R.; Plummer, E. A.; Brunner, K.; Hofstraat, J. W.; Babudri, F.; Farinola, G. M.; Naso, F.; De Cola, L. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1161–1170.
- [306] Lo, S.-C.; Shipley, C. P.; Bera, R. N.; Harding, R. E.; Cowley, A. R.; Burn, P. L.; Samuel, I. D. W. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 5119–5129.
- [307] Davis, M.; Mann, F. G. *J. Chem. Soc.* **1962**, 945–954.
- [308] Stöbel, P.; Heil, H.; Joosten, D.; Pflumm, C.; Gerhard, A.; Breuning, E. WO 2010/086089 A1, 2010.
- [309] Stöbel, P.; Heil, H.; Joosten, D.; Pflumm, C.; Gerhard, A.; Breuning, E. DE 10 2009 007038 A1, 2010.
- [310] Chen, P.; Meyer, T. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439–1478.
- [311] Rausch, A. F.; Murphy, L.; Williams, J. A. G.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 312–319.
- [312] Mizukami, M.; Fujimori, H.; Oguni, M. *Prog. Theor. Phys. Supp.* **1997**, *126*, 79–82.
- [313] Wrighton, M.; Morse, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998–1003.
- [314] Kestell, J. D.; Williams, Z. L.; Stultz, L. K.; Claude, J. P. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5768–5778.
- [315] Damrauer, N. H.; McCusker, J. K. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4268–4277.
- [316] Barigelletti, F.; Belser, P.; Von Zelewsky, A.; Juris, A.; Balzani, V. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3680–3684.
- [317] Angell, C. A.; Sare, J. M.; Sare, E. J. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 2622–2629.
- [318] Kohlrausch, R. *Ann. Phys. Chem. (Poggendorf)* **1854**, *91*, 56.
- [319] Kohlrausch, R. *Ann. Phys. Chem. (Poggendorf)* **1854**, *91*, 179.
- [320] Williams, G.; Watts, D. C. *Trans. Faraday Soc.* **1970**, *66*, 80–85.
- [321] Lindsey, C. P.; Patterson, G. D. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 3348–3357.

- [322] Johnston, D. C. *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 184430.
- [323] van Driel, A. F.; Nikolaev, I. S.; Vergeer, P.; Lodahl, P.; Vanmaekelbergh, D.; Vos, W. L. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 035329.
- [324] Berberan-Santos, M.; Bodunov, E.; Valeur, B. *Chem. Phys.* **2005**, *315*, 171–182.
- [325] Hiraga, T.; Kitamura, N.; Kim, H. B.; Tazuke, S.; Mori, N. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2940–2945.
- [326] Dedeian, K.; Shi, J.; Shepherd, N.; Forsythe, E.; Morton, D. C. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4445–4447.
- [327] Masschelein, A.; Mesmaeker, A. K.-D.; Willsher, C. J.; Wilkinson, F. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 259–267.
- [328] Mongey, K. F.; Vos, J. G.; MacCraith, B. D.; McDonagh, C. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185-186*, 417–429.
- [329] Aoki, H.; Tanaka, S.; Ito, S.; Yamamoto, M. *Macromolecules* **2000**, *33*, 9650–9656.
- [330] Kincaid, J. R. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4055–4061.
- [331] Van Houten, J.; Watts, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858.
- [332] Barigelletti, F.; Juris, A.; Balzani, V.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3335–3339.
- [333] Ferguson, J.; Krausz, E. R.; Maeder, M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1852–1854.
- [334] Kitamura, N.; Kim, H. B.; Kawanishi, Y.; Obata, R.; Tazuke, S. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1488–1491.
- [335] Lumpkin, R. S.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 5307–5312.
- [336] Krausz, E. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *116*, 501–504.
- [337] Horváth, A.; Stevenson, K. L. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 57–82.
- [338] Tears, D. K. C.; McMillin, D. R. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *211*, 195–205.
- [339] Perez, M. D.; Djurovich, P. I.; Hassan, A.; Cheng, G. Y.; Stewart, T. J.; Aznavour, K.; Bau, R.; Thompson, M. E. *Chem. Commun.* **2009**, 4215–4217.

- [340] Evans, R. C.; Douglas, P.; Winscom, C. J. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2093–2126.
- [341] Williams, E.; Haavisto, K.; Li, J.; Jabbour, G. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 197–202.
- [342] Yang, X.; Wang, Z.; Madakuni, S.; Li, J.; Jabbour, G. E. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 2405–2409.
- [343] Kui, S.; Sham, I.; Cheung, C.; Ma, C.-W.; Yan, B.; Zhu, N.; Che, C.-M.; Fu, W.-F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 417–435.
- [344] Lü, Y.-f.; Zhang, M.-y.; Shang, Y.-z.; Xu, H.; Wei, B.; Wang, Z.-x. *J. Shanghai Univ. (Engl. Ed.)* **2011**, *15*, 256–261.
- [345] Maestri, M.; Sandrini, D.; Balzani, V.; von Zelewsky, A.; Deuschel-Cornioley, C.; Jolliet, P. *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1053–1059.
- [346] Chassot, L.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2814–2818.
- [347] Thompson, M. E.; Djurovich, P.; Lamansky, S.; Forrest, S.; Baldo, M. A.; Burrows, P. E. US 6830828 B2, 2004.
- [348] Cocchi, M.; Virgili, D.; Sabatini, C.; Fattori, V.; Marco, P. D.; Maestri, M.; Kalinowski, J. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 253–256.
- [349] Chassot, L.; Mueller, E.; von Zelewsky, A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4249–4253.
- [350] Gillam, A. E.; Hey, D. H.; Lambert, A. *J. Chem. Soc.* **1941**, 364–367.
- [351] Gupta, V. P.; Kusakov, M. M.; Shimanko, N. A. *J. Appl. Spectrosc.* **1967**, *6*, 426–429.
- [352] Young, C. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1965**, *5*, 549–552.
- [353] Armstrong, B. H. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **1967**, *7*, 61–88.
- [354] Dick, B.; Nickel, B. *Chem. Phys.* **1986**, *110*, 131–143.
- [355] Noort, M.; Jansen, G.; Canters, G. W.; van der Waals, J. H. *Spectrochim. Acta, Part A* **1976**, *32*, 1371–1375.
- [356] Strickler, S. J.; Berg, R. A. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- [357] Parker, C. A.; Hatchard, C. G. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904.

- [358] Brown, R.; Singer, L.; Parks, J. *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *14*, 193–195.
- [359] Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802–4806.
- [360] Penzkofer, A.; Tyagi, A.; Slyusareva, E.; Sizykh, A. *Chem. Phys.* **2010**, *378*, 58–65.
- [361] Czerwieniec, R.; Yu, J.; Yersin, H. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [362] Fischer, T. *Dissertation*, Universität Regensburg, 2010.
- [363] Granovsky, A. A. *Firefly version 7.1.G*, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly>.
- [364] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [365] Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [366] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [367] Yersin, H.; Monkowius, U. *Singlet Harvesting Effect*, DE 10 2008 033 563 A1, 2008.
- [368] Yersin, H.; Monkowius, U. *Singlet Harvesting Effect*, WO 2010/006681 A1, 2010.
- [369] <http://www.w3.org/Graphics/Color/sRGB.html>.
- [370] Kawamura, Y.; Sasabe, H.; Adachi, C. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2004**, *43*, 7729–7730.
- [371] Suzuki, K.; Kobayashi, A.; Kaneko, S.; Takehira, K.; Yoshihara, T.; Ishida, H.; Shiina, Y.; Oishi, S.; Tobita, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860.
- [372] Ishida, H.; Tobita, S.; Hasegawa, Y.; Katoh, R.; Nozaki, K. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2449–2458.
- [373] Kobayashi, A.; Suzuki, K.; Yoshihara, T.; Tobita, S. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 282–283.
- [374] Yersin, H.; Gliemann, G. *Messtechnik* **1972**, *80*, 99.
- [375] Stock, M.; Yersin, H. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *40*, 423–428.